

EXHIBIT 85

COPIE CERTIFIÉE
CONFORME DES DONNÉES
ET FORMULAIRES ORIGINAUX

CONFIDENTIEL

SAMPLE N° 825426

REANALYSIS

LIST OF CONTENT

| | |
|----------------------------------------------------------|-------------------|
| SECTION 1 : ADMINISTRATIVE PART | pages 1-4 |
| <u>Internal chain of custody of bottles</u> | 1 |
| <u>Internal chain of custody of aliquots</u> | 4 |
| SECTION 2 : TECHNICAL PART | pages 5-88 |
| <u>Confirmation analysis by GC/C/IRMS</u> | 5-88 |
| 1- List of performed analyses | 5 |
| 2- Confirmation instruction | 6 |
| 3- Method and preparative form | 8 |
| 4- GC/MS analysis | 27 |
| 4-1 Description of GC/MS analysis | 27 |
| 4-2 GC/MS analysis data | 29 |
| - Injection sequence | 29 |
| - Positive references | 30 |
| - Negative aliquot and Sample A 825426 for each fraction | 34 |
| 4-3 Data on instrument performances | 46 |
| 4-4 Result form | 49 |
| 5- Isotopic ratio analysis | 52 |
| 5-1 Description of GC/C/IRMS analysis | 52 |
| 5-2 Isotopic ratio analysis data | 55 |
| - Injection sequence | 55 |
| - Negative aliquot and Sample A 825426 for each fraction | 57 |
| 5-3 Data on instrument performances | 69 |
| 5-4 Result form | 87 |
| SECTION 3 : Certificate of analysis n°30209 | page 89 |

| | | |
|--------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| a f l d Département des analyses | ENREGISTREMENT | Codification : E-CE-01 Version : E Date : 21/03/2007 1/2 |
| | | FORMULAIRE DE TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON LORS D'UNE ANALYSE DE CONTROLE |

Date de l'analyse de contrôle : 17.104.07

Demande

Demande faite par : USA DA

N° d'échantillon concerné : A 825 426

Nature du milieu biologique : Laine

COPIE CERTIFIÉE
 CONFORME DES DONNÉES
 ET FORMULAIRES ORIGINAUX

Identification des personnes présentes pour l'analyse de contrôle

| Laboratoire | | | Témoïn indépendant | Expert | USA DA Autres |
|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------|------------------|
| Nom : de Ceauriz | Corinne Buisson | FREUAT Olivier | | | |
| Signature | | | | | |

Chaîne de détention interne

Lieu de déstockage : Chambre froide Congélateur n°.. C.H.F. : 1

Conditions de stockage : -80°C -20°C +4°C

Destockage des flacons : A B

Date : 17.104.07. Heure : 11 h. 25. Opérateur : 01

Vérification de l'identification

Système : Versapak Berlinger Autre N° : A 825 426

Conformité par rapport au procès verbal de contrôle antidopage : Oui Non

Intégrité des scellés : Oui Non

Validation de la conformité de l'échantillon (Signatures) :

| Laboratoire | Témoïn indépendant | Expert | USA DA Autres |
|-------------|--------------------|--------|------------------|
| | | | |

1

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------------------------------------------------|
| a f l d Département des analyses | ENREGISTREMENT | Codification : E-CE-01 Version : E Date : 21/03/2007 |
| | | 2/2 |
| FORMULAIRE DE TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON LORS D'UNE ANALYSE DE CONTROLE | | |

Ouverture du scellé

Date : 17/04/07. Heure : 11 h 45. Opérateur : ...26.....

Localisation : salle n° 004.....

N° du flacon : A. 825.426

Volume : 35...mL

(si le milieu est congelé attendre sa décongélation pour mesurer le volume)

COPIE CERTIFIÉE
 CONFORME DES DONNÉES
 ET FORMULAIRES ORIGINAUX

Validation de l'ouverture du scellé (Signatures) :

| Laboratoire | Témoin indépendant | Expert | Autre |
|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|
| <i>[Signature]</i> | <i>[Signature]</i> | <i>[Signature]</i> | USA DA <i>[Signature]</i> |

Remise sous scellé Oui Non

Date :/...../..... Heure : h..... Opérateur:

Système : Versapak Berlinger Autre

N° de flacon : N° de scellé :

Volume restant :

Lieu de stockage Chambre froide Congélateur n°.....

Conditions de stockage -80°C -20°C +4°C

Stockage de la remis sous scellé

Date :/...../..... Heure : h..... Opérateur :

Validation de la remise sous scellé (Signatures) :

| Laboratoire | Témoin indépendant | Expert | Autre |
|-------------|--------------------|--------|-------|
| | | | |

Cet enregistrement est à archiver dans le dossier analytique de la contre expertise.

2

| | | |
|--------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|
| a f l d Département des analyses | ENREGISTREMENT | Codification : E-TE-05 A |
| | | Version : C Date : 17/10/2006 1/1 |
| TRACABILITE DES FLACONS A ET B | | |

N° de Série :

Réception et Stockage avant enregistrement (si nécessaire):

| Réception par | Date et Heure | Stockage | Heure |
|---------------|---------------|----------|-------|
| | | - | - |

Stockage après enregistrement :

| Flacons | Entreposés par | Date et Heure | Lieu |
|---------|----------------|---------------|------|
| | | | |
| | | | |

Chaîne de possession des flacons A:

Echantillon A 825426

| Date | Code opérateur | Localisation | Raison du transfert |
|---------------------|----------------|------------------------|-----------------------------------------------|
| 16/04/2007 09h30 | 49/10 | CH-FR.5 (-20°C) | Déstockage pour renumérotation |
| 16/04/2007 | | CH-FR.1 (+4°C) | Stockage après nouvelle numérotation |
| 17/04/2007 11h25 | 01 | Salle 004 (ambiant) | Déstockage pour tirage au sort n°2 |
| 17/04/2007 11h45 | 26 | Salle 004 (ambiant) | Ouverture des scellés |
| 17/04/2007 12h00 | 26 | Salle 004 (ambiant) | Mise en tube pour confirmation IRMS (EC31) |

Chaîne de possession des flacons B:

Echantillon

| Date | Code opérateur | Localisation | Raison du transfert |
|------|----------------|--------------|---------------------|
| | | | |
| | | | |

Cet enregistrement est à conserver dans le dossier de la série s'il n'y a pas de positif ou dans le dossier positif.

3

| | | |
|--------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|
| a f l d Département des analyses | ENREGISTREMENT | Codification : E-TE-05B Version : C Date : 17/10/2006 1/1 |
| | | TRACABILITE DES ALIQUOTES A ET B |

N° de Série :

Chaîne de possession des aliquotes A:

Echantillon A 825426

| Date | Aliquote(s) | Code opérateur | Etape | Remarques |
|---------------------|--------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 17/04/2007 12h20 | Aliquote EC31 | 26 | Préparation jusqu'à acétylation | Confirmation IRMS(EC31) |
| 18/04/2007 9h10 | Aliquote EC31 | 26 | Fin de préparation | |
| 18/04/2007 18h28 | Aliquote EC31 (3 fractions) | 26 | Analyse GC/MS sur MSD22 | |
| 19/04/2007 09h30 | Aliquote EC31 (3 fractions) | 26 | Reprise pour analyses IRMS | |
| 19/04/2007 13h17 | Aliquote EC31 (3 fractions) | 26 | Analyse GC/C/IRMS sur ISOPRIME 2 | Absence d'appauvrissement isotopique significatif |
| | | | | |
| | | | | |

Chaîne de possession des aliquotes B:

Echantillon

| Date | Aliquote(s) | Code opérateur | Etape | Remarques |
|------|-------------|----------------|-------|-----------|
| | | | | |
| | | | | |

Cet enregistrement est à conserver dans le dossier de la série s'il n'y a pas de positif ou dans le dossier positif.

| | | | |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Code : E-RECAP-01 | Version : J |
| | | Date : 09/06/2006 | |
| FICHE RECAPITULATIVE DES ANALYSES PRESENTEES | | | |
| ECHANTILLON | | | |
| N° de laboratoire : | <input type="text"/> | N° échantillon : | <input type="text" value="A 825428"/> |
| Produit(s) confirmé(s) : | <input type="text" value="Analyse Zoologique rep2e"/> | | |
| pH mesuré en conf : | <input type="text" value="6.4"/> | Densité affichée en conf : | <input type="text" value="1.01"/> |
| | | Réfractomètre n° : | <input type="text" value="2"/> |
| | | * Densité corrigée : | <input type="text" value="1,019"/> |
| CONFIRMATION QUALITATIVE | | | |
| Essai n° : | <input type="text" value="EC 81"/> | | |
| Mode opératoire de préparation : | <input type="text" value="M-EX- 01"/> | Version : | <input type="text" value="C"/> |
| Mode opératoire d'analyse : | <input type="text" value="M-AN- S14"/> | Version : | <input type="text" value="A13"/> |
| CG/SM (SCAN) <input checked="" type="checkbox"/> | CG/SM (SIM) <input type="checkbox"/> | CG/SM2 <input type="checkbox"/> | CG/SM3 <input type="checkbox"/> |
| CL/SM <input type="checkbox"/> | CL/SM2 <input type="checkbox"/> | CL/SM3 <input type="checkbox"/> | CL/UV <input type="checkbox"/> |
| IMM <input type="checkbox"/> | EPO <input type="checkbox"/> | CG/C/IRMS <input checked="" type="checkbox"/> | Cytométrie <input type="checkbox"/> |
| CONFIRMATION SEMI QUANTITATIVE | | | |
| Essai n° : | <input type="text" value="EC"/> | | |
| Mode opératoire de préparation : | <input type="text" value="M-EX-"/> | Version : | <input type="text"/> |
| Mode opératoire d'analyse : | <input type="text" value="M-AN-"/> | Version : | <input type="text"/> |
| | CG/SM (SIM) <input type="checkbox"/> | CG/SM (SCAN) <input type="checkbox"/> | |
| CL/SM (SIM) <input type="checkbox"/> | CL/SM2 <input type="checkbox"/> | CL/SM3 <input type="checkbox"/> | CL/UV <input type="checkbox"/> |
| Concentration estimée : | <input type="text"/> | | |
| * Concentration corrigée : | <input type="text"/> | | |
| CONFIRMATION QUANTITATIVE | | | |
| Essai n° : | <input type="text"/> | | |
| Mode opératoire de préparation : | <input type="text"/> | Version : | <input type="text"/> |
| Mode opératoire d'analyse : | <input type="text" value="M-AN-"/> | Version : | <input type="text"/> |
| CG/TSD <input type="checkbox"/> | CG/SM (SIM) <input type="checkbox"/> | CG/SM (SCAN) <input type="checkbox"/> | IMM <input type="checkbox"/> |
| Concentration mesurée : | <input type="text"/> | | |
| * Seuil corrigé : | <input type="text"/> | | |
| DELISTAGE RAPIDE | | | |
| ES02 -BBS (CG-SM) <input type="checkbox"/> | ES08 -HES (CG/SM) <input type="checkbox"/> | ES06 - IMM <input type="checkbox"/> | |
| ES02C -EPH (CG/SM) <input type="checkbox"/> | ES08B -PS <input type="checkbox"/> | ES07 -EPO <input type="checkbox"/> | |
| ES03 -CD (CL/SM) <input type="checkbox"/> | ES03B -LCH (CL/SM/SM) <input type="checkbox"/> | ESS01 - HBOCs <input type="checkbox"/> | |
| ES04 -H (CG/SM) <input type="checkbox"/> | ES05 -MS2 (CG/SM/SM) <input type="checkbox"/> | ESS02 - TS <input type="checkbox"/> | |
| ES03C -LCH (CL/SM) <input type="checkbox"/> | | | |
| Code opérateur de l'analyste : <input type="text" value="28"/> | Code opérateur du responsable : <input type="text" value="10"/> | | |
| Date et paraphe : <input type="text" value="20/04/07"/> <i>cf</i> | Date et paraphe : <input type="text" value="20/04/07"/> <i>Personne</i> | | |
| Hors portée d'accréditation : <input type="checkbox"/> | 5 | | |
| Raison ou numéro d'écart de la déclaration en hors portée : | <input type="text"/> | | |

Cet enregistrement est à archiver dans le dossier de confirmation

* à remplir par le responsable

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-CONF-31 Version : D Date : 17/01/2006 1 / 2 |
| CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

Appareil utilisable : ISOPRIME MICROMASS - GV INSTRUMENT

Mode opératoire d'extraction : M-EX-24

APPLICABLE le

19 JAN. 2006

Mode opératoire de préparation du Mix Acétate: M-EXMix-05

Mode opératoire d'analyse: - GC/MS: M-AN-52

- GC/C/IRMS: M-AN-41

L'analyse GC/MS doit être effectuée avant l'analyse GC/C/IRMS

ASSURANCE QUALITÉ
LNDD

Mode opératoire de dépouillement : - GC/MS: M-RDP-05

- GC/C/IRMS: M-DP-31

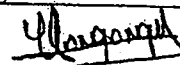

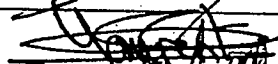
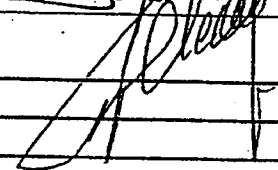
Dépouiller l'analyse GC/MS avant d'effectuer l'analyse GC/C/IRMS

Traiter simultanément : un blanc urinaire
un aliquot échantillon

CONFIDENTIEL

6

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-CONF-31 Version : D Date : 17/01/2006 2/2 |
| CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

| Action | Personne concernée | Date | Signature |
|--------------|--------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| rédigé par | Cynthia MONGONGU | 13/01/2006 |  |
| vérifié par | Corinne BUISSON | 16/01/2006 |  |
| vérifié par | Aurélie LAURENT | 17/01/2006 |  |
| approuvé par | Jacques DE CEARRIZ | 17/01/2006 |  |

| |
|-------------------|
| EVOLUTIONS |
|-------------------|

| N° Version | Motif | Date |
|------------|----------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1 | Création du document. | 03/06/2002 |
| A | Acceptation du projet passage en version A | 31/10/2002 |
| B | Révision biennale | 24/01/2005 |
| C | Ajout d'une extraction sur Gilson | 28/10/2005 |
| D | Ajout de la préparation du mix acétate (M-EXMIX-05). Ajout de M-RDP-05. | 17/01/2006 |

CONFIDENTIEL

7

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-EX -24 Version : C Date :17/01/2006 1 / 4 |
| METHODE DE PREPARATION POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

Documents utilisés : E-TE-03C, I-VOL-01, I-EX-06, I-EX-07, I-EX-08 et I-TRAC-03C

Remplir la fiche de préparation - confirmation / contre expertise en CPG/C/SMRI E-TE-03C

Opérations

Matériel

Réactifs et produits

Prise d'essai selon I-VOL-01
8 ml maximum par tube

Tubes Kimble 16x100 mm
Pipette Biohit 1-5ml
Cônes Biohit

APPLICABLE le

19 JAN. 2006

Centrifugation 5 minutes

Centrifugeuse 4000 tr/min

Transvaser le surnageant dans tube
préalablement identifiés
(cf I-TRAC-03C)

Tubes Kimble 16x100 mm
Pipette Pasteur

Extraire sur SPE Rapid Trace
selon I-EX-06

Cartouches Bond Elut C18 500mg
Tubes Kimbles 16x100 mm

ASSURANCE QUALITÉ
LNDD

Evaporation à sec

Bain à sec à 60°C

Azote

Ajouter 1.5 ml de tampon phosphate
pH = 6.5

Dispensette

Tampon Phosphate pH = 6.5
Chambre froide à +4°C (cf M-P-05)

Agiter jusqu'à dissolution complète

Vortex

Ajouter 2 gouttes de
β-glucuronidase

Compte goutte

β-glucuronidase
Chambre froide à +4°C

Boucher et agiter 1 seconde

Bouchons Zymarck
Vortex

Hydrolyser 1h00 à 55°C

Etuve

CONFIDENTIEL

Centrifugation 5 minutes

Centrifugeuse 4000 tr/min

Transvaser le surnageant dans
tubes préalablement identifiés
(cf I-TRAC-03C)

Tubes Kimble 16x100 mm
Pipette Pasteur

Extraire sur SPE Rapid Trace
selon I-EX-07

Cartouches Bond Elut C18 200mg
Tubes Kimble 13x100 mm

Evaporation à sec

Bain à sec à 60°C

Azote

8

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-EX -24 Version : C Date :17/01/2006 2 / 4 |
| METHODE DE PREPARATION POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

Opérations

Matériel

Réactifs et produits

Dissoudre et réunir dans un tube les extraits du même échantillon :
Mettre de côté un tube sec
Ajouter 500 µl d'acétonitrile dans les autres tubes et agiter 10s avant de les transvaser dans le tube sec.

Pipettman de 1 ml
Pipette pasteur
Vortex

Acétonitrile

Rincer les tubes transvasés avec 500µl d'acétonitrile

Pipettman de 1 ml
Pipette pasteur

Acétonitrile

Evaporation à sec

Bain à sec à 60°C

Azote

Ajouter 50 µl de pyridine
Ajouter 50 µl d'anhydride acétique

Pipettman de 50 µl - Cônes Greiner
Vortex

Pyridine desséchée
Anhydride acétique > 99%

Reprendre par rotation légère du tube en position quasi horizontale
Agiter 5 secondes et boucher

Vortex

CONFIDENTIEL

Dériver le tube bien fermé 1h00 à 60°C ou laisser une nuit à température ambiante

Bain à sec à 60°C
ou
Portoir à tubes sous hotte

Evaporation à sec

Bain à sec à 60°C

Azote

Ajouter 1 ml d'acétonitrile
Agiter 10 secondes
Ajouter 1 ml d'eau ultrapure
Agiter 10 secondes

Pipette Biohit 1-5 ml
Cônes Biohit
Vortex

Acétonitrile
Eau ultrapure

Extraire sur SPE Rapid Trace selon I-EX-08

Cartouches Baker C18 500 mg
Tubes kimble 13x100 mm

Evaporation à sec des fractions
F1 (environ 2h00)
F2 (environ 1h30)
F3 (environ 45min)

Bain à sec à 80°C

Azote

9

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-EX -24 Version : C Date :17/01/2006 3 / 4 |
| METHODE DE PREPARATION POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

Traitement des fractions F1, F2 et F3

| <u>Opérations</u> | <u>Matériel</u> | <u>Réactifs et produits</u> |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Ajouter le SI selon I-VOL-01 | Seringue Hamilton de 50 µl ou de 100 µl selon le volume ajouté | Androstanol acétate H67 200 ng/µl |
| Ajouter 200 µl d'acétonitrile | Pipettman réglable de 200 µl Cônes Greiner | Acétonitrile |
| Reprendre par rotation légère du tube en position quasi horizontale | | |
| Centrifugation 5 minutes | Centrifugeuse 4000 tr/min | |
| Transférer dans les vials préalablement identifiés selon I-TRAC-03C | Vials en verre avec insert 300 µl ou vials en verre de 1.5ml selon le volume | |
| Evaporation à sec | Bain à sec à 60°C | Azote |
| Reprendre dans de l'hexane selon I-VOL-01 | Pipettman réglable de 200 µl ou 1ml | Hexane |
| Sertir et Agiter 10 secondes | Capsules à sertir - Vortex | |

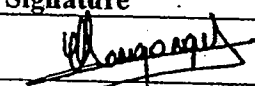


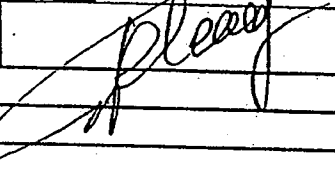
CONFIDENTIEL

Après analyse GC/MS :

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Réajustement du SI si nécessaire (Cf. I-VOL-01) Agiter 10 secondes | Seringue Hamilton de 50 µl ou de 100 µl selon le volume ajouté | Androstanol acétate H67 0.2mg/ml |
| Evaporation à sec | Bain à sec à 60°C | Azote |
| Reprendre dans de l'hexane (Cf I-VOL-01) | Pipettman réglable de 200 µl ou 1ml | Hexane |
| Sertir et Agiter 10 secondes | Capsules à sertir - Vortex | |

10

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-EX -24 Version : C Date :17/01/2006 4 / 4 |
| METHODE DE PREPARATION POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

| Action | Personne concernée | Date | Signature |
|--------------|---------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| rédigé par | Cynthia MONGONGU | 16/01/2006 |  |
| vérifié par | Corinne BUISSON | 16/01/2006 |  |
| vérifié par | Aurélie LAURENT | 17/01/2006 |  |
| approuvé par | Jacques DE CEAURRIZ | 17/01/2006 |  |

EVOLUTIONS

| N° Version | Motif | Date |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1 | Création du document. | 03/06/2002 |
| 2 | Modification des quantités de SI et d'ACN, ajout d'une remarque sur l'importance de la rotation des tubes | 14/10/2002 |
| A | A --> Passage de projet en document validé : modification temps/température acétylation | 04/02/2004 |
| B | changement de cartouche pour la première extraction addition d'une nouvelle fraction d'analyse réunion des aliquots d'un même échantillon avant dérivation l'évaporation des phases organiques se fait maintenant sous azote (E-INFO du 10/05/04) | 16/07/2004 |
| C | changement de cartouche pour la première extraction addition d'une nouvelle fraction d'analyse réunion des aliquots d'un même échantillon avant dérivation l'évaporation des phases organiques se fait maintenant sous azote (E-INFO du 10/05/04) changement SE en SI et ajout analyse GC/MS avant GC/C/IRMS | 17/01/2006 |

CONFIDENTIEL

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-EX -06 Version : C Date : 06/02/2006 1 / 3 |
| PREMIERE EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE) POUR LA CONFIRMATION DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

| | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Application : | Irms0.spe |
| Durée d'extraction pour un tube: | 13.30min |
| Tube utilisé: | Kimble 16x100mm |
| Type de cartouche utilisée: | Bond Elut C18 Varian 500mg/3ml |

Documents utilisés: I-M-02, I-N-02

1. DISPOSITION DES SOLVANTS :

Voie 1 : Méthanol
Voie 2 : Eau ultrapure
Voie 3 : Acétonitrile
Voie 4 : Rien
Voie 5 : Rien
Voie 6 : Rien
Voie 7 : Rien
Voie 8 : Rien

ASSURANCE QUALITÉ
LNDD

CONFIDENTIEL

Les voies 4, 5, 6, 7 et 8 restent à l'air libre

2. LANCEMENT DE L'EXTRACTION :

Effectuer les puges eau, air et/ou solvant. Voir I-M-02.

Positionner à droite les tubes à extraire et à gauche les tubes de recueil et placer les cartouches.

L'ordre de passage est le suivant:

Blanc urinaire 1
Echantillon 1
Blanc urinaire 2
Echantillon 2
...

Pour lancer l'extraction, voir I-N-02.

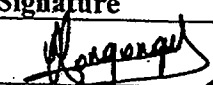
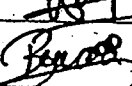

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-EX -06 Version : C Date : 06/02/2006 2 / 3 |
| PREMIERE EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE) POUR LA CONFIRMATION DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

3. DESCRIPTION DES PRINCIPALES ETAPES DE L'EXTRACTION :

| Etape | Source | Recueil | Volume (ml) | Débit (ml/min) |
|-------------------------|---------------|------------|-------------|----------------|
| Conditionnement colonne | Méthanol | Poubelle | 3 | 10 |
| Conditionnement colonne | Eau ultrapure | Poubelle | 3 | 10 |
| Chargement échantillon | Echantillon | Poubelle | 8.5 | 4 |
| Lavage | Eau ultrapure | Poubelle | 4 | 10 |
| Séchage | 1 minute | | | |
| Elution | Méthanol | Fraction 1 | 6 | 2 |
| Rinçage canule | Eau ultrapure | Canule | 2 | 20 |
| Rinçage canule | Méthanol | Canule | 2 | 20 |

CONFIDENTIEL

| | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-EX -06 Version : C Date : 06/02/2006 3 / 3 |
| PREMIERE EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE) POUR LA CONFIRMATION DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

| Action | Personne concernée | Date | Signature |
|--------------|---------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| rédigé par | Cynthia MONGONGU | 06/02/2006 |  |
| vérifié par | Corinne BUISSON | 06/02/2006 |  |
| approuvé par | Jacques DE CEAURRIZ | 06/02/2006 |  |

| |
|-------------------|
| EVOLUTIONS |
|-------------------|

| N° Version | Motif | Date |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| I | Création du document. | 30/04/2002 |
| A | Acceptation du projet passage en version A | 24/10/2002 |
| B | Révision biennale changement de cartouche d'extraction et des volumes de lavage et d'élution | 31/08/2004 |
| C | Révision biennale changement de cartouche d'extraction et des volumes de lavage et d'élution homogénéisation titre , ajout I-M-02 et I-N-02 | 06/02/2006 |

CONFIDENTIEL

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-EX -07 Version : D Date : 06/02/2006 1 / 3 |
| DEUXIEME EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE) POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

| | |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| Application : | Irms1te.spe |
| Durée d'extraction par tube : | 16.30 min |
| Tube utilisé de recueil utilisé : | Kimble 13x100 mm |
| Type de cartouche utilisée : | Bond Elut C ₁₈ Varian – 200 mg / 3 ml |

Documents utilisés : I-M-02, I-N-02

ASSURANCE QUALITÉ
LNDD

1. DISPOSITION DES SOLVANTS :

Voie 1 : Méthanol
 Voie 2 : Eau ultrapure
 Voie 3 : Acétonitrile
 Voie 4 : Rien
 Voie 5 : Rien
 Voie 6 : Rien
 Voie 7 : Rien
 Voie 8 : Rien

CONFIDENTIEL

Lés voies 4, 5, 6, 7 et 8 restent à l'air libre.

2. LANCEMENT DE L'EXTRACTION :

Effectuer les purges eau, air et solvant si nécessaire. Voir I-M-02.

Positionner à droite les tubes à extraire et disposer au niveau des recueils les tubes 13x100mm insérés dans les tubes 16x100mm.

L'ordre de passage est le suivant :

Blanc urinaire 1 tube 1
 Blanc urinaire 1 tube 2
 Blanc urinaire 1
 Echantillon 1 tube 1
 Echantillon 1 tube 2
 Echantillon 1
 Blanc urinaire 2 tube 1
 Blanc urinaire 2 tube 2
 Blanc urinaire 2

| | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-EX -07 Version : D Date : 06/02/2006 2 / 3 |
| DEUXIEME EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE) POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

Echantillon 2 tube 1
 Echantillon 2 tube 2
 Echantillon 2

Placer les cartouches et lancer l'extraction selon I-N-02.

3. DESCRIPTION DES PRINCIPALES ETAPES DE L'EXTRACTION :

| Etape | Source | Recueil | Volume (ml) | Débit (ml/min) |
|----------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------|----------------|
| Conditionnement colonne | Méthanol | Poubelle | 4 | 10 |
| Conditionnement colonne | Eau ultrapure | Poubelle | 4 | 10 |
| Chargement échantillon | Echantillon | Poubelle | 2 | 4 |
| Préparation du mélange 20% | Acétonitrile / Eau ultrapure | Mixer | 0.8 / 3.2 | 30 |
| Lavage | Acétonitrile / Eau ultrapure 20/80 | Poubelle | 4 | 2 |
| Préparation du mélange 30% | Acétonitrile / Eau ultrapure | Mixer | 0.6 / 1.4 | 30 |
| Lavage | Acétonitrile / Eau ultrapure 30/70 | Poubelle | 2 | 2 |
| Séchage | 1 minute | | | |
| Elution | Acétonitrile | Fraction 1 | 4 | 2 |
| Rinçage canule | Eau ultrapure | Canule | 4 | 20 |
| Rinçage canule | Méthanol | Canule | 4 | 20 |

CONFIDENTIEL

16

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-EX -07 Version : D Date : 06/02/2006 3 / 3 |
| DEUXIEME EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE) POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

| Action | Personne concernée | Date | Signature |
|--------------|--------------------|------------|--------------------|
| rédigé par | Cynthia MONGONGU | 06/02/2006 | <i>[Signature]</i> |
| vérifié par | Corinne BUISSON | 06/02/2006 | <i>[Signature]</i> |
| approuvé par | Jacques DE CEARRIZ | 06/02/2006 | <i>[Signature]</i> |

| |
|-------------------|
| EVOLUTIONS |
|-------------------|

| N° Version | Motif | Date |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| I | Création du document. | 30/04/2002 |
| A | Acceptation du projet passage en version A | 24/10/2002 |
| B | Révision biennale changement des volumes de lavage et d'élution | 31/08/2004 |
| C | Réajustement de l'extraction | 22/04/2005 |
| D | Réajustement de l'extraction D:homogénéisation du titre, ajout I-M-02 et I-N-02 | 06/02/2006 |

CONFIDENTIEL

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-EX -08 Version : C Date : 08/09/2005 1 / 3 |
| TROISIEME EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE) POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

| | |
|-----------------------------------|-----------------------|
| Application : | irms2te.spe |
| Durée d'extraction pour un tube : | 41,3 min |
| Tube utilisé : | Kimble 13x100 mm |
| Type de cartouche utilisée : | Baker C ₁₈ |
| Volume de la cartouche : | 500 mg / 3 ml |

ASSURANCE QUALITÉ
LNDD

APPLICABLE le
08 SEP. 2005

1 - DISPOSITION DES SOLVANTS :

- Voie 1 : Méthanol
- Voie 2 : H₂O (ultrapure)
- Voie 3 : Acétonitrile
- Voie 4 : Rien
- Voie 5 : Rien
- Voie 6 : Rien
- Voie 7 : Rien
- Voie 8 : Rien

Les voies 4, 5, 6, 7 et 8 restent à l'air libre.

CONFIDENTIEL

2 - LANCEMENT DE LA SEQUENCE D'ANALYSE :

Effectuer les purges eau, air et solvant si nécessaire (cf I-M-02)
Lancer l'extraction selon I-N-02

Positionner à droite les tubes à extraire et à gauche les tubes éluats.

Utiliser le gros rack, disposer au niveau des receuils les tubes 13x100 mm insérés dans des tubes 16x100 mm et placer les échantillons dans l'ordre suivant :

18

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-EX -08 Version : C Date : 08/09/2005 2/3 |
| TROISIEME EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE) POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

| Tubes des échantillons | Tubes des recueils |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Blanc urinaire 1 | Blanc urinaire 1 fraction F1 (métabolites de la cortisone et du cortisol) |
| Espace libre | Blanc urinaire 1 fraction F2 (Keto) |
| Espace libre | Blanc urinaire 1 fraction F3 (Diol) |
| Echantillon 1 | Echantillon 1 fraction F1 (métabolites de la cortisone et du cortisol) |
| Espace libre | Echantillon 1 Fraction F2 (Kéto) |
| Espace libre | Echantillon 1 Fraction F3 (Diol) |
| ... | ... |

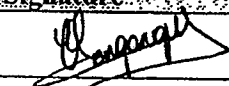
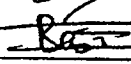
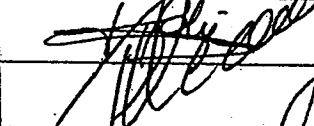
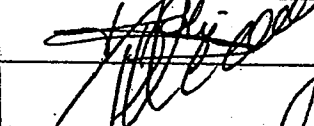
Placer les cartouches en laissant deux intervalles de libre entre chaque cartouche et cliquer ensuite sur RUN MONITOR puis sur RUN du module choisi.

CONFIDENTIEL

3 - EXTRACTION SUR CARTOUCHE :

| Etape | Solvant | Recueil | Volume (ml) | Débit (ml/min) |
|--------------------------|---------------------------------------------------|-------------------|-------------|----------------|
| Conditionnement colonne | MeOH | Poubelle | 5 | 10 |
| Conditionnement colonne | H ₂ O | Poubelle | 5 | 10 |
| Chargement échantillon | Reprise CH ₃ CN-H ₂ O 50/50 | Poubelle | 2,5 | 4 |
| Préparation mélange 30 % | CH ₃ CN-H ₂ O | Mixer | 1,8 / 4,2 | 30 |
| Lavage | CH ₃ CN-H ₂ O 30/70 | Poubelle | 6 | 2 |
| Préparation mélange 40 % | CH ₃ CN-H ₂ O | Mixer | 2,4 / 3,6 | 30 |
| Lavage | CH ₃ CN-H ₂ O 40/60 | Poubelle | 6 | 2 |
| Préparation mélange 50 % | CH ₃ CN-H ₂ O | Mixer | 3 / 3 | 30 |
| Elution F1 | CH ₃ CN-H ₂ O 50/50 | Fraction 1 | 6 | 2 |
| Préparation mélange 50 % | CH ₃ CN-H ₂ O | Mixer | 1 / 1 | 30 |
| Elution F1 | CH ₃ CN-H ₂ O 50/50 | Fraction 1 | 2 | 2 |
| Préparation mélange 75 % | CH ₃ CN-H ₂ O | Mixer | 4,5 / 1,5 | 30 |
| Elution F2 | CH ₃ CN-H ₂ O 75/25 | Fraction 2 | 6 | 2 |
| Préparation mélange 75 % | CH ₃ CN-H ₂ O | Mixer | 2,4 / 0,8 | 30 |
| Lavage | CH ₃ CN-H ₂ O 75/25 | Poubelle | 3,2 | 2 |
| Elution F3 | CH ₃ CN | Fraction 3 | 4 | 2 |
| Rinçage canule | H ₂ O | Canule | 2 | 30 |
| Lavage | MeOH | Poubelle | 2 | 30 |

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | INSTRUCTION | Codification : I-EX -08 Version : C Date : 08/09/2005 3 / 3 |
| TROISIEME EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPE) POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR GC/C/IRMS | | |

| Action | Personne concernée | Date | Signature |
|--------------|--------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| rédigé par | Cynthia MONGONGU | 08/09/2005 |  |
| vérifié par | Caroline BASTIEN | 08/09/2005 |  |
| vérifié par | Adeline MOLINA | 08/09/2005 |  |
| approuvé par | Jacques DE CEARRIZ | 08/09/2005 |  |

EVOLUTIONS

| N° Version | Motif | Date |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| I | Création du document. | 30/04/2002 |
| A | Acceptation du projet passage en version A. | 02/10/2002 |
| B | Révision biennale analyse d'une troisième fraction | 31/08/2004 |
| C | Elimination d'une interférence dans la fraction F1 - Changement titre pour homogénéisation | 08/09/2005 |

CONFIDENTIEL

20

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : E-TE-03C Version : G Date : 17/01/2006 1/4 |
| FICHE DE SUIVI DES ALIQUOTES - CONFIRMATION / CONTRE EXPERTISE EN GC/C/IRMS | | |

Mode opératoire d'extraction: M-EX-24

Echantillon: A 825420 Sexe: M F

Mise à l'ambient de l'échantillon: Date: 17/1/17 Heure: 14h25

Prise d'essai: Volume: 36 mL Heure: 14h00 Paraphe: Def

| | Date | Appareil | Température en °C | Valeur lue | Paraphe |
|---------|---------|----------------|-------------------|------------|---------|
| pH | 17/1/17 | pHmet n° : 1 | 23.0 | 6.42 | Def |
| Densité | 17/1/17 | Refract n° : 1 | | 1.017 | Def |

Blanc urinaire: Pool 4 Densité: 1.023 Prise d'essai: 1 mL Paraphe: Def

Préparation de l'échantillon

| Opération | Date | Heure de début | Récupéré à | Identification du matériel utilisé | Paraphe |
|---------------------|---------|----------------|------------|----------------------------------------------------------------------------|---------|
| Première extraction | 17/1/17 | 12h20 | | Rapid Trace : RT120 | Def |
| | 17/1/17 | | 14h15 | | |
| Stockage à 4°C | | | | Lieu : CH-FR.1 | |
| Evaporation | 17/1/17 | 14h15 | 15h00 | Bain à sec (BSE) : 321 | Def |
| Stockage à 4°C | | | | Lieu : CH-FR.1 | |
| Hydrolyse | 17/1/17 | 15h15 | | Code du tampon : 1161 10201.01 DLU* de la βGlu : 10.1.7 Etrve n° : 5 | Def |
| | 17/1/17 | | 16h15 | | |
| Deuxième extraction | 17/1/17 | 16h35 | | Rapid Trace : RT120 | Def |
| | 17/1/17 | | 18h35 | | |
| Stockage à 4°C | | | | Lieu : CH-FR.1 | |

*DLU: date limite d'utilisation

21

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : E-TE-03C Version : G Date : 17/01/2006 2/4 |
| FICHE DE SUIVI DES ALIQUOTES - CONFIRMATION / CONTRE EXPERTISE EN GC/C/IRMS | | |

| Opération | Date | Heure de début | Récupéré à | Identification du matériel utilisé | Paraphe |
|----------------------|---------|----------------|------------|------------------------------------------------------------------------|---------|
| Evaporation | 18/4/17 | 18h40 | 19h55 | Bain à sec (BSE) : S21 | Ref |
| Stockage à 4°C | | | | Lieu : CH-FR 1 | |
| Acétylation | 18/4/17 | 20h00 | | DLU* Anhydride acétique : 91108 | Ref |
| | 18/4/17 | | 9h10 | DLU* Pyridine : 21257 Bain à sec (BSE) : ou Température ambiante | |
| Evaporation | 18/4/17 | 9h10 | 9h30 | Bain à sec (BSE) : S21 | Ref |
| Troisième extraction | 18/4/17 | 9h35 | | Rapid Trace : 27120 | Ref |
| | 18/4/17 | | 11h00 | | |
| Stockage à 4°C | | | | Lieu : CH-FR 1 | |
| Evaporation | 18/4/17 | 11h05 | 11h05 | Bain à sec (BSE) : S24 | Ref |
| Stockage à 4°C | | | | Lieu : CH-FR 1 | |
| Ajout SI, | 18/4/17 | 11h10 | | Code du SI (0,2mg/mL) : H67- 001C | Ref |
| Mise en vial | 18/4/17 | | 11h20 | | |
| Evaporation | 18/4/17 | 11h25 | | Bain à sec (BSE) : S21 | Ref |
| | 18/4/17 | | 11h35 | | |
| Stockage à +4°C | | | | Lieu : CH-FR 1 | |

Analyse par CG/MS

| | Fraction F1 | Fraction F2 | Fraction F3 |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Volume SI (µl) | 2 | 20 | 2 |
| Volume hexane (µl) | 100 | 100 | 100 |

22

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : E-TE-03C Version : G Date : 17/01/2006 3/4 |
| FICHE DE SUIVI DES ALIQUOTES - CONFIRMATION / CONTRE EXPERTISE EN GC/C/IRMS | | |

| Opération | Date | Heure de début | Récupéré à | Identification du matériel utilisé | Paraphe |
|---------------------------|---------|----------------|------------|--------------------------------------|---------|
| Reprise par Hexane | 18/1/17 | 14h38 | | | Ref |
| Injection CG/MS | 18/1/17 | 16h40 | | MSD 22 | Ref |
| | 19/1/17 | | 9h30 | | |
| Ajout du SI si nécessaire | 19/1/17 | 12h10 | | Code du SI (200ng/μL) : H67- oode | Ref |
| Evaporation | 19/1/17 | 12h15 | 12h20 | Bain à sec (BSE) : S21 | Ref |
| Stockage des vials à 4°C | | | | Lieu : CH-FR.1 | |

Autres opérations (dilution, réinjection...)

| Opération | Date | Heure de début | Récupéré à | Identification du matériel utilisé | Paraphe |
|-----------|------|----------------|------------|------------------------------------|---------|
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Analyse par GC/C/IRMS

| | Fraction F1 | Fraction F2 | Fraction F3 |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Volume total SI prélevé (μl) | 22 | 70 | 7 |
| Volume final hexane (μl) | 70 | 550 | 30 |

2

2

3

23

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : E-TE-03C Version : G Date : 17/01/2006 4/4 |
| FICHE DE SUIVI DES ALIQUOTES - CONFIRMATION / CONTRE EXPERTISE EN GC/C/IRMS | | |

| Opération | Date | Heure de début | Récupéré à | Identification du matériel utilisé | Paraphe |
|---------------------|---------|----------------|------------|------------------------------------|---------|
| Reprise par Hexane | 19/1/07 | 12h22 | | | BeF |
| Injection GC/C/IRMS | 19/1/07 | 12h25 | | ISOPRIME 2 | BeF |

Autres opérations (concentration, dilution, réinjection...)

| Opération | Date | Heure de début | Récupéré à | Identification du matériel utilisé | Paraphe |
|-----------|------|----------------|------------|------------------------------------|---------|
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Ecart n° :

Cet enregistrement est à mettre dans le dossier de confirmation de l'échantillon

24

| | | |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-EXMLX-05 Version : B Date :09/05/2006 1 / 2 |
| METHODE DE PREPARATION DU MIX ACETATE ET DU MIX CAL ACETATE | | |

1. Préparation du Mix Acétate pour la GC/MS:

| <u>Opérations</u> | <u>Matériel</u> | <u>Réactif et produits</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------|
| Prélever 100 µl de la solution Mix Acétate et transférer dans un vial à insert | Vials en verre avec insert 300µl | Solution Mix Acétate (CH-Fr.1) |
| Evaporer à sec | Bain à sec à 60°C | Azote |
| Reprendre dans 100 µl d'hexane | Pipettman réglage de 100 µl Cônes Greiner | Hexane |
| Sertir Agiter au vortex | Capsules à sertir Vortex | CONFIDENTIEL |

2. Préparation du Mix Cal Acétate pour la GC/C/IRMS:

| <u>Opérations</u> | <u>Matériel</u> | <u>Réactif et produits</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|
| Prélever 50 µl de la solution Mix Cal Acétate et transférer dans un vial à insert | Vials en verre avec insert 300µl | Solution Mix Cal Acétate (CH-Fr.1) |
| Evaporer à sec | Bain à sec à 60°C | Azote |
| Reprendre dans 50 µl d'hexane | Pipettman réglable de 100 µl Cônes Greiner | Hexane |
| Sertir Agiter au vortex | Capsules à sertir Vortex | |




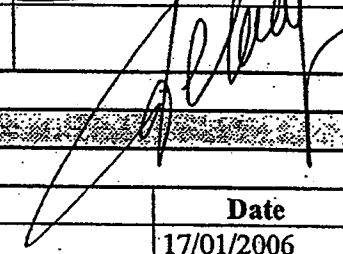
APPROUVÉ le

15 MAI 2006

ASSURANCE QUALITÉ
LNDD

25

| | | |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-EXMIX-05 Version : B Date :09/05/2006 2 / 2 |
| METHODE DE PREPARATION DU MIX ACETATE ET DU MIX CAL ACETATE | | |

| Action | Personne concernée | Date | Signature |
|--------------|--------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| rédigé par | Cynthia MONGONGU | 09/05/2006 |  |
| vérifié par | Corinne BUISSON | 09/05/2006 |  |
| vérifié par | Aurélie LAURENT | 09/05/2006 |  |
| approuvé par | Jacques DE CEARRIZ | 09/05/2006 |  |

EVOLUTIONS

| N° Version | Motif | Date |
|------------|--------------------------|------------|
| A | Création du document. | 17/01/2006 |
| B | ajout du mix cal acétate | 09/05/2006 |

CONFIDENTIEL

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-AN-52 Version : A Date :28/10/2005 1 / 2 |
| ANALYSE GC/MS - CONFIRMATION QUALITATIVE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE ET DE SES PRECURSEURS | | |

COLONNE

| | |
|--------------------|---------------------------|
| Type: | DB17-MS JW Scien 122.4732 |
| Longueur: | 30m |
| Diamètre interne: | 0.25mm |
| Epaisseur du film: | 0.25µm |

INJECTION

| | |
|--------------------------|----------------------------------------------|
| Mode: | Splitless (insert splitless) |
| Température injecteur: | 280°C |
| Volume injecté: | 1µl |
| Solvants de rinçage ALS: | Solvant A: Acétonitrile Solvant B: Hexane |

CONDITIONS GC:

| | |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Température initiale: | 70°C pendant 1 min |
| Gradient de température: | 70→270°C à 30°C/min 270°C pendant 12 min 270→300°C à 10°C/min 300°C pendant 3 min |
| Température finale: | 25.67 min |
| Temps d'analyse: | 0.5 min |
| Temps d'équilibrage de la colonne: | Ajuster le SI à 10.7 min (+/-0.5min) |
| Pression constante: | 300°C |
| Température de la ligne de transfert | |

CONDITIONS SM:

| | |
|---------------------|----------------------|
| Solvent delay: | 9 min |
| Température quad: | 150°C |
| Température Source: | 230°C |
| Fichier tune: | Autotune |
| Mode d'acquisition: | Full scan 50-550 uma |

ASSURANCE QUALITÉ
LNDD

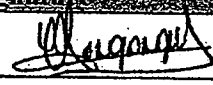
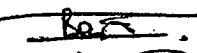

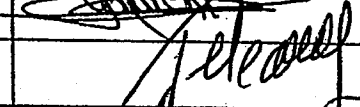
APPLICABLE le

28 OCT. 2005

CONFIDENTIEL

27

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-AN-52 Version : A Date : 28/10/2005 2 / 2 |
| ANALYSE GC/MS - CONFIRMATION QUALITATIVE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE ET DE SES PRECURSEURS | | |

| Action | Persone concernee | Date | Signature |
|--------------|--------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| rédigé par | Cynthia MONGONGU | 28/10/2005 |  |
| vérifié par | Caroline BASTIEN | 28/10/2005 |  |
| vérifié par | Aurélie LAURENT | 28/10/2005 |  |
| approuvé par | Jacques DE CEARRIZ | 28/10/2005 |  |

EVOLUTIONS

| N° Version | Motif | Date |
|------------|-----------------------|------------|
| A | Création du document. | 28/10/2005 |

CONFIDENTIEL

Sequence Name: C:\MSDChem\1\sequence\2007\Avril07\1804.S

Comment:

Operator: 26

Data Path: D:\MSD22\2007\AVRIL07\1804\

Top Pre-Seq Cmd:
Instrument Control Pre-Seq Cmd:
Data Analysis Pre-Seq Cmd:

Top Post-Seq Cmd:
Instrument Control Post-Seq Cmd:
Data Analysis Post-Seq Cmd:

Method Sections To Run On A Barcode Mismatch
(X) Full Method (X) Inject Anyway
() Reprocessing Only () Don't Inject

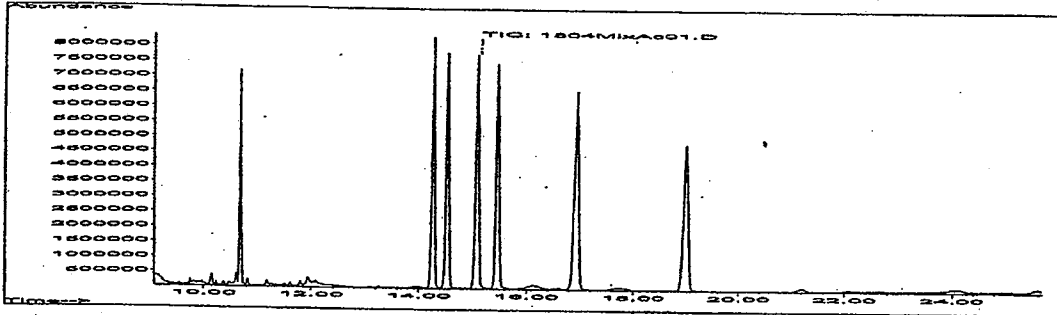
| Line | | Sample Name/Misc Info | | |
|------|-------------|-----------------------|-------------|--------------------|
| 1) | Calibration | 1 | | |
| | Datafile | | 1804MixAc01 | |
| | Method | | MAN_52 | |
| 2) | Calibration | 2 | | |
| | Datafile | | 1804MixAc02 | |
| | Method | | MAN_52 | |
| 3) | Blank | 3 | Blu1F3 | MAN_52 Blu 1 F3 |
| 4) | Sample | 4 | 423f3 | MAN_52 A 825423 F3 |
| 5) | Blank | 5 | Blu1F2 | MAN_52 Blu 1 F2 |
| 6) | Sample | 6 | 423f2 | MAN_52 A 825423 F2 |
| 7) | Blank | 7 | Blu1F1 | MAN_52 Blu 1 F1 |
| 8) | Sample | 8 | 423f1 | MAN_52 A 825423 F1 |
| 9) | Blank | 9 | Blu2F3 | MAN_52 Blu 2 F3 |
| 10) | Sample | 10 | 426f3 | MAN_52 A 825426 F3 |
| 11) | Blank | 11 | Blu2F2 | MAN_52 Blu 2 F2 |
| 12) | Sample | 12 | 426f2 | MAN_52 A 825426 F2 |
| 13) | Blank | 13 | Blu2F1 | MAN_52 Blu 2 F1 |
| 14) | Sample | 14 | 426f1 | MAN_52 A 825426 F1 |

Séquence vérifiée par : ...*28*.....

Remarques :

29

Data File Name 1804MixAc01.D
 Data File Path D:\MsD22\2007\Avril07\1804\
 Operator 26
 Date Acquired 4/18/2007 10:23
 Acq. Method File MAN_52.M
 Sample Name Mix Ac 50
 Vial Number 1
 Misc Info Mix Acétate 002 50ng injecté



Temps de rétention, temps de rétention relatif et target Signal (M1)

| Name | Ret Time | Rel Ret Time | Target Signal | Target Response |
|-------------------------------|----------|--------------|---------------|-----------------|
| 5a Androstanol AC | 10.67 | | 258 | 7,225,268 |
| Etiocolanolone AC | 14.29 | 1.339 | 272 | 13,952,405 |
| Androsterone AC | 14.55 | 1.364 | 272 | 22,700,310 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 15.11 | 1.416 | 256 | 14,013,359 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 15.48 | 1.450 | 316 | 17,354,583 |
| 11 KetoEtiocolanolone AC | 16.97 | 1.590 | 271 | 18,284,831 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 19.03 | 1.783 | 284 | 16,595,726 |

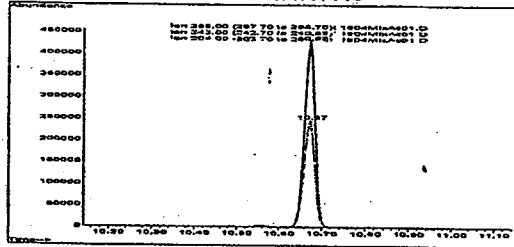
M2 signal

| Name | Q1 signal | Q1 Response | Q1 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 243 | 7,774,324 | 107.6 |
| Etiocolanolone AC | 257 | 9,126,593 | 65.4 |
| Androsterone AC | 257 | 10,079,996 | 44.4 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 316 | 11,978,668 | 85.5 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 11,119,314 | 64.1 |
| 11 KetoEtiocolanolone AC | 191 | 16,072,469 | 87.9 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 269 | 9,678,602 | 58.3 |

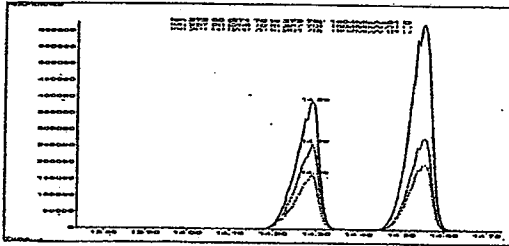
M3 signal

| Name | Q2 signal | Q2 Response | Q2 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 204 | 4,253,122 | 58.9 |
| Etiocolanolone AC | 201 | 5,951,814 | 42.7 |
| Androsterone AC | 218 | 7,268,034 | 32.0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 11,098,501 | 79.2 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 256 | 9,137,287 | 52.7 |
| 11 KetoEtiocolanolone AC | 286 | 10,598,234 | 58.0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 344 | 4,282,278 | 25.8 |

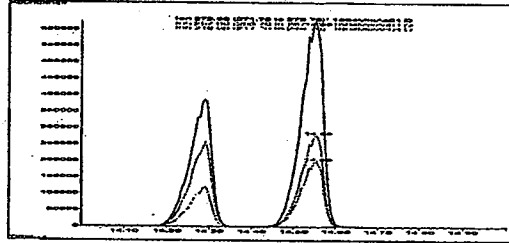
5a Androstanol AC



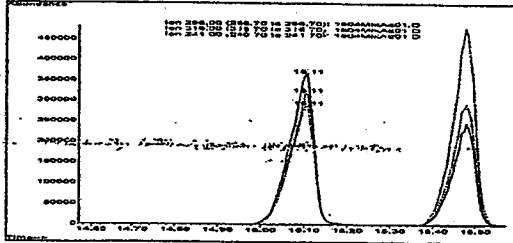
Etiocholanolone AC



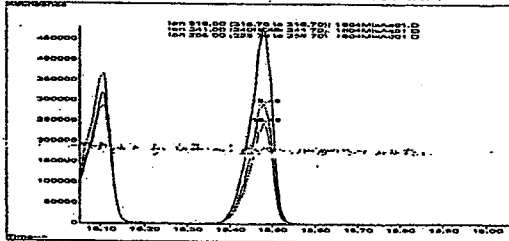
Androsterone AC



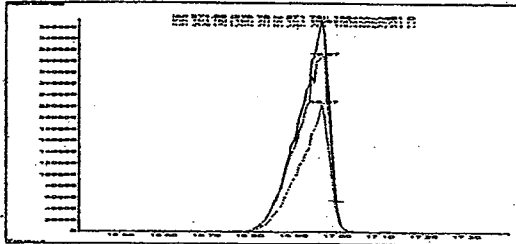
5b Androstan 3a 17b diol diAC



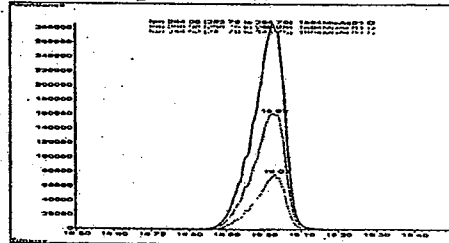
5a Androstan 3a 17b diol diAC



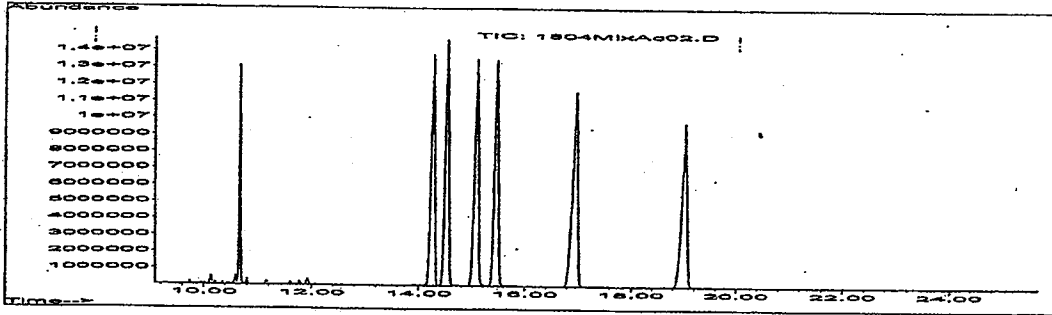
11 KetoEtiocholanolone AC



5b Pregnan 3a 20a diol diAC



Data File Name 1804MixAc02.D
 Data File Path D:\Msd22\2007\Avril07\1804\
 Operator 26
 Date Acquired 4/18/2007 10:55
 Acq. Method File MAN_52.M
 Sample Name Mix Ac 100
 Vial Number 2
 Misc Info Mix Acétate 002 100ng injecté



Temps de rétention, temps de rétention relatif et target Signal (M1)

| Name | Ret Time | Rel Ret Time | Target Signal | Target Response |
|-------------------------------|----------|--------------|---------------|-----------------|
| 5a Androstanol AC | 10.67 | | 258 | 18,215,812 |
| Etiocholanolone AC | 14.30 | 1.340 | 272 | 33,127,211 |
| Androsterone AC | 14.56 | 1.365 | 272 | 54,735,227 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 15.11 | 1.417 | 256 | 32,971,084 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 15.49 | 1.452 | 316 | 42,609,429 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 16.99 | 1.593 | 271 | 42,664,789 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 19.05 | 1.785 | 284 | 40,199,025 |

M2 signal

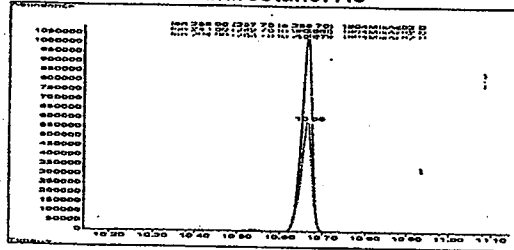
| Name | Q1 signal | Q1 Response | Q1 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 243 | 19,366,299 | 106.2 |
| Etiocholanolone AC | 257 | 21,542,237 | 65.0 |
| Androsterone AC | 257 | 24,121,267 | 44.1 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 316 | 29,100,836 | 88.3 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 25,930,474 | 60.9 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 191 | 36,984,442 | 86.7 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 269 | 23,130,632 | 57.5 |

M3 signal

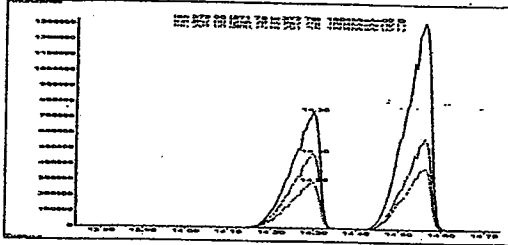
| Name | Q2 signal | Q2 Response | Q2 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 204 | 10,547,896 | 57.9 |
| Etiocholanolone AC | 201 | 13,490,759 | 40.7 |
| Androsterone AC | 218 | 17,071,062 | 31.2 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 25,585,959 | 77.6 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 256 | 21,811,708 | 51.2 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 286 | 25,436,479 | 59.6 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 344 | 10,643,184 | 26.5 |

32

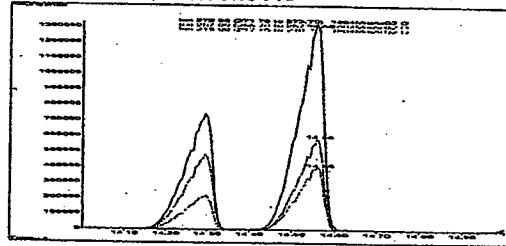
5a Androstanol AC



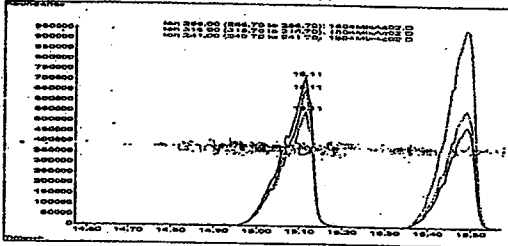
Etiocholanolone AC



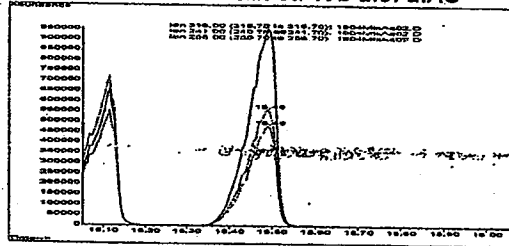
Androsterone AC



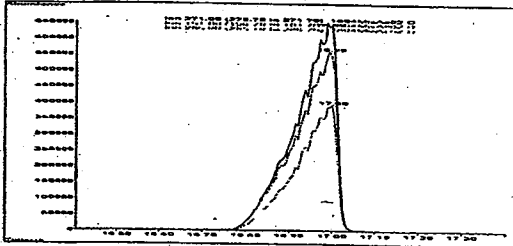
5b Androstan 3a 17b diol diAC



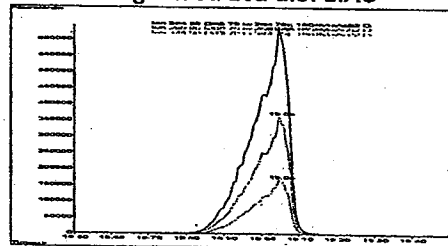
5a Androstan 3a 17b diol diAC



11 KetoEtiocholanolone AC

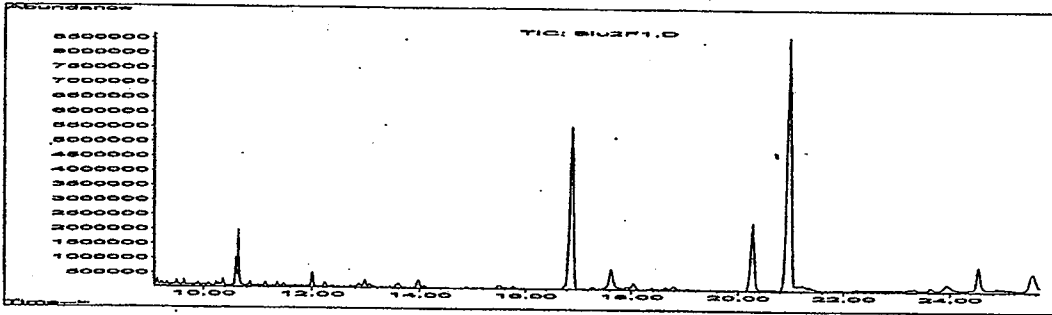


5b Pregnan 3a 20a diol diAC



D:\Msd2212007\Avril07\1804\Blu2F1.D

Data File Name Blu2F1.D
 Data File Path D:\Msd2212007\Avril07\1804\
 Operator 26
 Date Acquired 4/18/2007 20:05
 Acq. Method File MAN_52.M
 Sample Name Blu 2 F1
 Vial Number 13
 Misc Info Blanc urinaire 2 Pool 4 Fraction 1 dans 100µL



Temps de rétention, temps de rétention relatif et target Signal (M1)

| Name | Ret Time | Rel Ret Time | Target Signal | Target Response |
|-------------------------------|----------|--------------|---------------|-----------------|
| 5a Androstanol AC | 10.65 | | 258 | 2,485,526 |
| Etiocholanolone AC | 0.00 | 0.000 | 272 | 0 |
| Androsterone AC | 0.00 | 0.000 | 272 | 0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 0.00 | 0.000 | 256 | 0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 0.00 | 0.000 | 316 | 0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 16.90 | 1.587 | 271 | 15,206,066 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 0.00 | 0.000 | 284 | 0 |

M2 signal

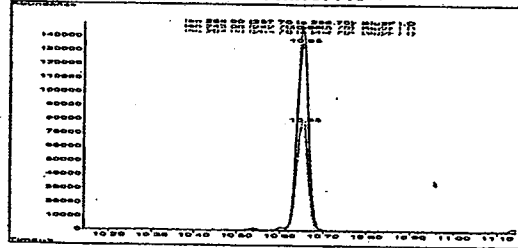
| Name | Q1 signal | Q1 Response | Q1 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 243 | 2,697,652 | 108.5 |
| Etiocholanolone AC | 257 | 0 | 0.0 |
| Androsterone AC | 257 | 0 | 0.0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 316 | 0 | 0.0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 0 | 0.0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 191 | 13,395,762 | 88.1 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 269 | 0 | 0.0 |

M3 signal

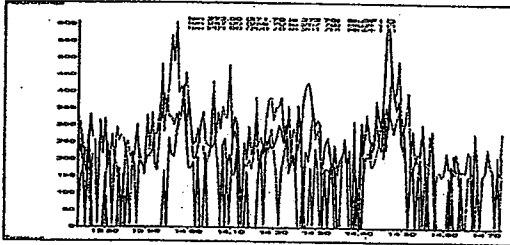
| Name | Q2 signal | Q2 Response | Q2 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 204 | 1,452,233 | 58.4 |
| Etiocholanolone AC | 201 | 0 | 0.0 |
| Androsterone AC | 218 | 0 | 0.0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 0 | 0.0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 256 | 0 | 0.0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 286 | 8,863,610 | 58.3 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 344 | 0 | 0.0 |

34

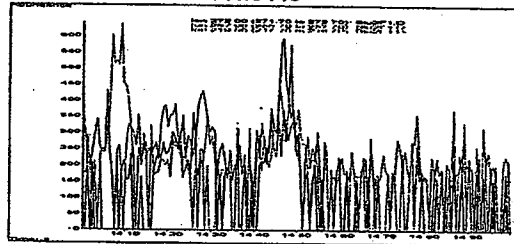
5a Androstanol AC



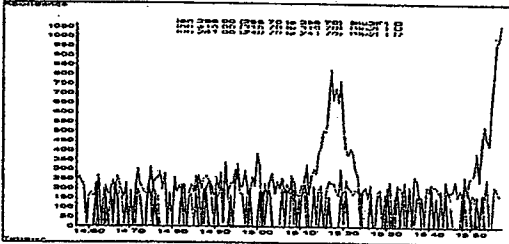
Etiocholanolone AC



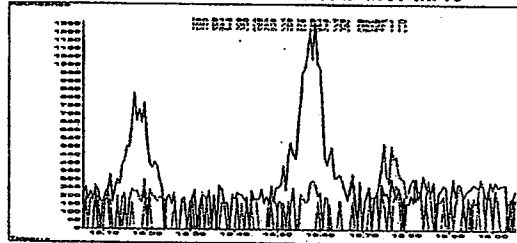
Androsterone AC



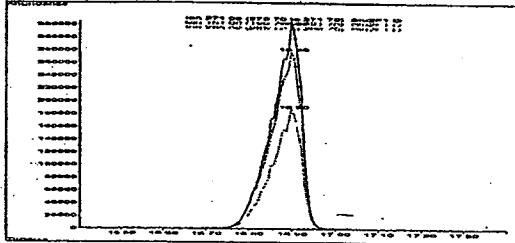
5b Androstan 3a 17b diol diAC



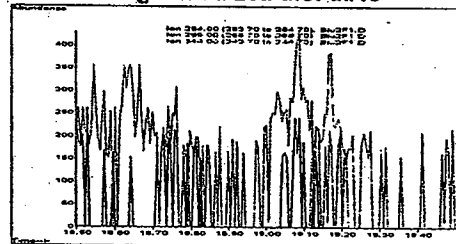
5a Androstan 3a 17b diol diAC



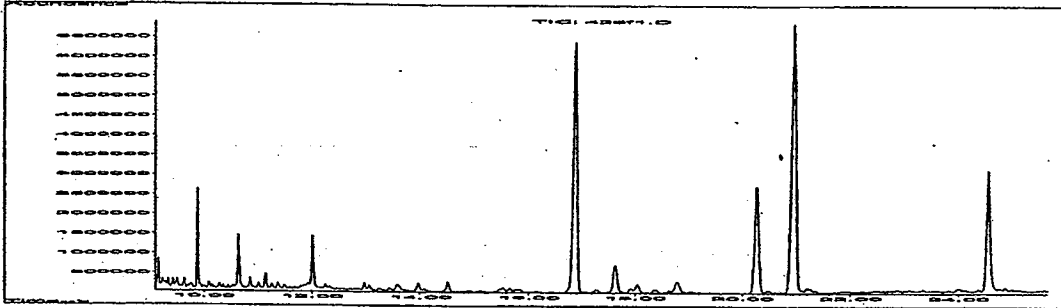
11 KetoEtiocholanolone AC



5b Pregnan 3a 20a diol diAC



Data File Name 426f1.D
 Data File Path D:\MsD22\2007\Avril07\1804\
 Operator 26
 Date Acquired 4/18/2007 20:37
 Acq. Method File MAN_52.M
 Sample Name A 825426 F1
 Vial Number 14
 Misc Info A 825426 Fraction 1 dans 100µL



Temps de rétention, temps de rétention relatif et target Signal (M1)

| Name | Ret Time | Rel Ret Time | Target Signal | Target Response |
|-------------------------------|----------|--------------|---------------|-----------------|
| 5a Androstanol AC | 10.65 | | 258 | 877,780 |
| Etiocholanolone AC | 0.00 | 0.000 | 272 | 0 |
| Androsterone AC | 0.00 | 0.000 | 272 | 0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 0.00 | 0.000 | 256 | 0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 0.00 | 0.000 | 316 | 0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 16.91 | 1.588 | 271 | 18,068,955 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 0.00 | 0.000 | 284 | 0 |

M2 signal

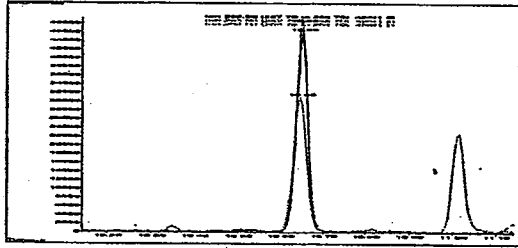
| Name | Q1 signal | Q1 Response | Q1 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 243 | 971,914 | 110.7 |
| Etiocholanolone AC | 257 | 0 | 0.0 |
| Androsterone AC | 257 | 0 | 0.0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 316 | 0 | 0.0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 0 | 0.0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 191 | 15,753,890 | 87.2 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 269 | 0 | 0.0 |

M3 signal

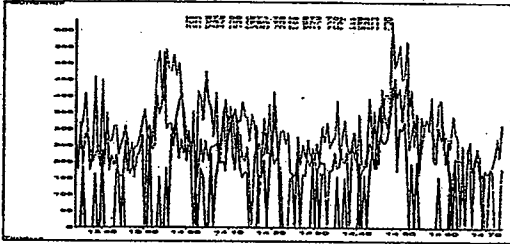
| Name | Q2 signal | Q2 Response | Q2 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 204 | 679,622 | 77.4 |
| Etiocholanolone AC | 201 | 0 | 0.0 |
| Androsterone AC | 218 | 0 | 0.0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 0 | 0.0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 256 | 0 | 0.0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 286 | 10,679,035 | 59.1 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 344 | 0 | 0.0 |

36

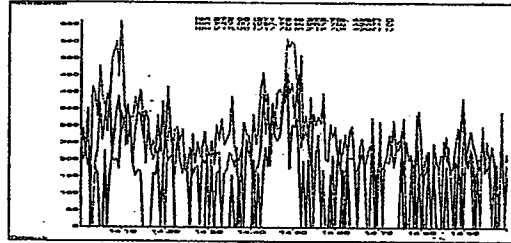
5a Androstanol AC



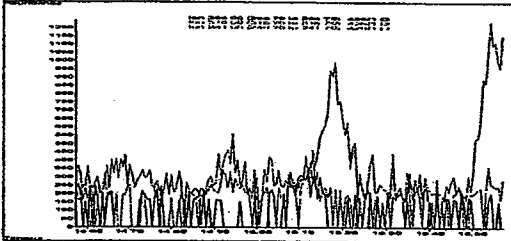
Etiocholanolone AC



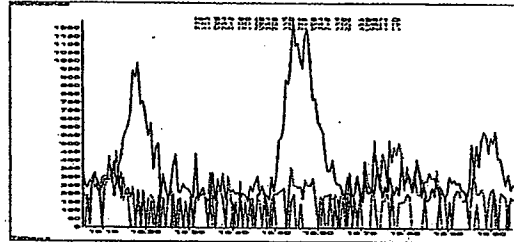
Androsterone AC



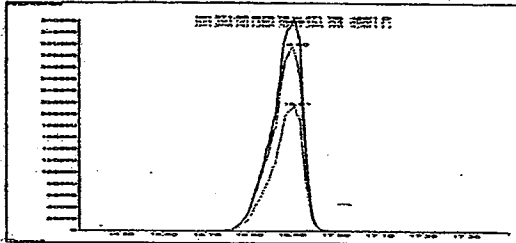
5b Androstan 3a 17b diol diAC



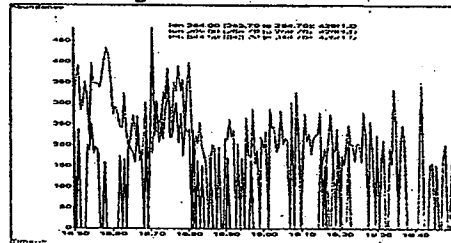
5a Androstan 3a 17b diol diAC



11 KetoEtiocholanolone AC



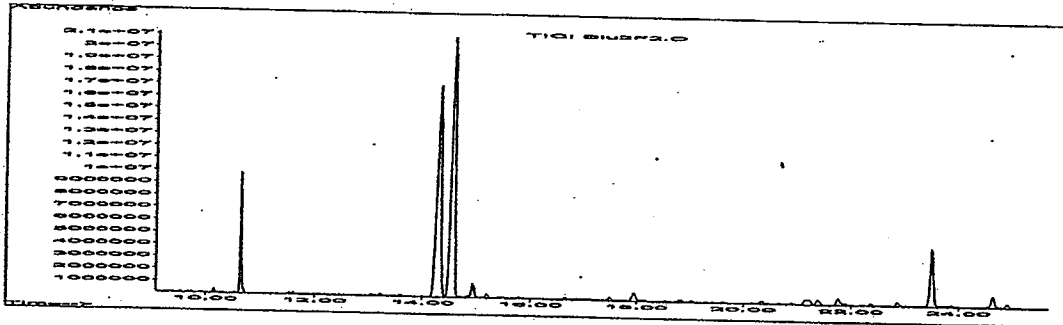
5b Pregnan 3a 20a diol diAC



37

D:\Msd22\2007\Avril07\1804\Blu2F2.D

Data File Name Blu2F2.D
 Data File Path D:\Msd22\2007\Avril07\1804\
 Operator 26
 Date Acquired 4/18/2007 19:00
 Acq. Method File MAN_52.M
 Sample Name Blu 2 F2
 Vial Number 11
 Misc Info Blanc urinaire 2 Pool 4 Fraction 2 dans 400µL



Temps de rétention, temps de rétention relatif et target Signal (M1)

| Name | Ret Time | Rel Ret Time | Target Signal | Target Response |
|-------------------------------|----------|--------------|---------------|-----------------|
| 5a Androstanol AC | 10.66 | | 258 | 12,994,076 |
| Etiocholanolone AC | 14.33 | 1.344 | 272 | 47,303,132 |
| Androsterone AC | 14.59 | 1.369 | 272 | 94,457,544 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 0.00 | 0.000 | 256 | 0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 0.00 | 0.000 | 316 | 0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 0.00 | 0.000 | 271 | 0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 0.00 | 0.000 | 284 | 0 |

M2 signal

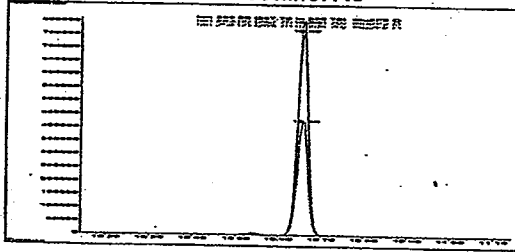
| Name | Q1 signal | Q1 Response | Q1 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 243 | 13,939,668 | 107.3 |
| Etiocholanolone AC | 257 | 29,865,028 | 63.1 |
| Androsterone AC | 257 | 40,784,119 | 43.2 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 316 | 0 | 0.0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 0 | 0.0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 191 | 0 | 0.0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 269 | 0 | 0.0 |

M3 signal

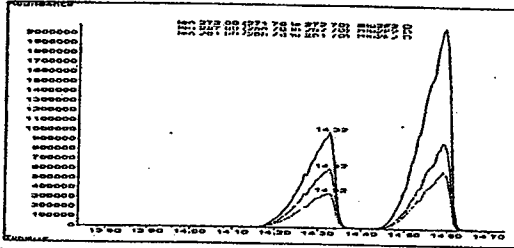
| Name | Q2 signal | Q2 Response | Q2 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 204 | 7,437,176 | 57.2 |
| Etiocholanolone AC | 201 | 18,553,290 | 39.2 |
| Androsterone AC | 218 | 29,181,479 | 30.9 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 0 | 0.0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 256 | 0 | 0.0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 286 | 0 | 0.0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 344 | 0 | 0.0 |

38

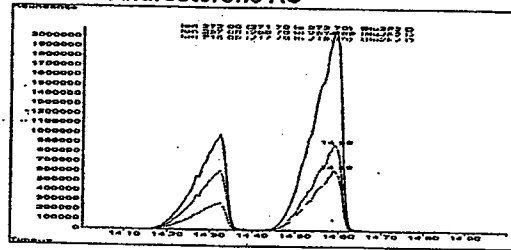
5a Androstanol AC



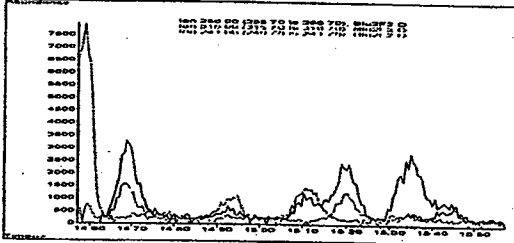
Etiochoanolone AC



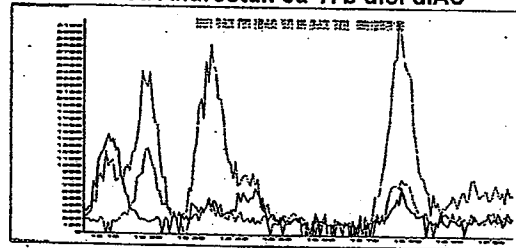
Androsterone AC



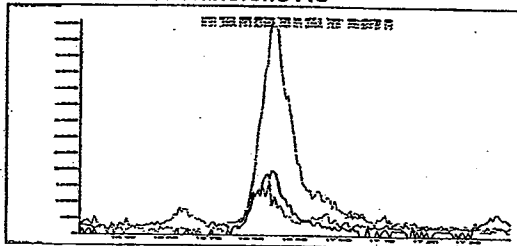
5b Androstan 3a 17b diol diAC



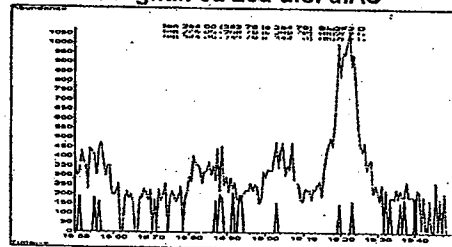
5a Androstan 3a 17b diol diAC



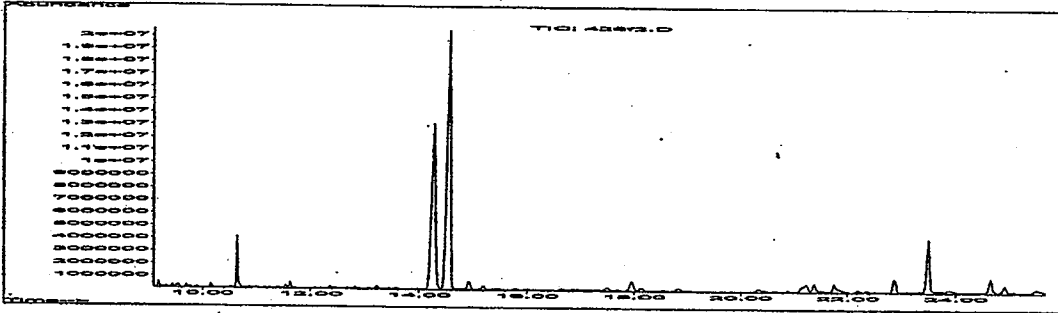
11 KetoEtiochoanolone AC



5b Pregnan 3a 20a diol diAC



Data File Name 426f2.D
 Data File Path D:\MsD22\2007\Avril07\1804\
 Operator 26
 Date Acquired 4/18/2007 19:33
 Acq. Method File MAN_52.M
 Sample Name A 825426 F2
 Vial Number 12
 Misc Info A 825426 Fraction 2 dans 400µL



Temps de rétention, temps de rétention relatif et target Signal (M1)

| Name | Ret Time | -Rel Ret Time | Target Signal | Target Response |
|-------------------------------|----------|---------------|---------------|-----------------|
| 5a Androstanol AC | 10.66 | | 258 | 5,210,659 |
| Etiocholanolone AC | 14.30 | 1.342 | 272 | 31,582,366 |
| Androsterone AC | 14.58 | 1.368 | 272 | 84,709,594 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 0.00 | 0.000 | 256 | 0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 0.00 | 0.000 | 316 | 0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 0.00 | 0.000 | 271 | 0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 0.00 | 0.000 | 284 | 0 |

M2 signal

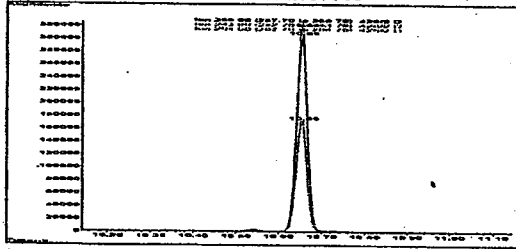
| Name | Q1 signal | Q1 Response | Q1 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 243 | 5,638,546 | 108.2 |
| Etiocholanolone AC | 257 | 20,045,913 | 63.5 |
| Androsterone AC | 257 | 36,546,833 | 43.1 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 316 | 0 | 0.0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 0 | 0.0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 191 | 0 | 0.0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 269 | 0 | 0.0 |

M3 signal

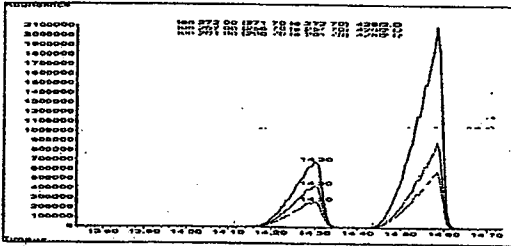
| Name | Q2 signal | Q2 Response | Q2 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 204 | 3,021,340 | 58.0 |
| Etiocholanolone AC | 201 | 12,747,099 | 40.4 |
| Androsterone AC | 218 | 26,160,544 | 30.9 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 0 | 0.0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 256 | 0 | 0.0 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 286 | 0 | 0.0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 344 | 0 | 0.0 |

40

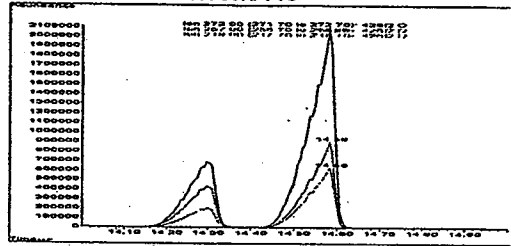
5a Androstanol AC



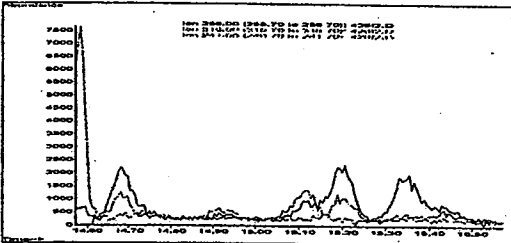
Etiocholanolone AC



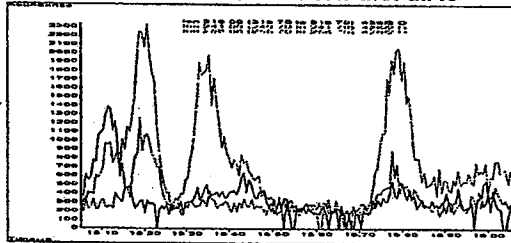
Androsterone AC



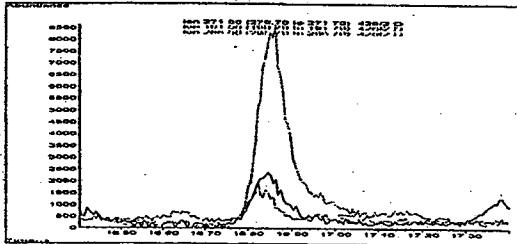
5b Androstan 3a 17b diol diAC



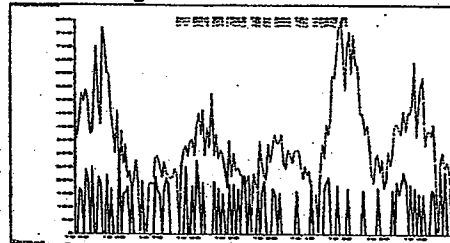
5a Androstan 3a 17b diol diAC



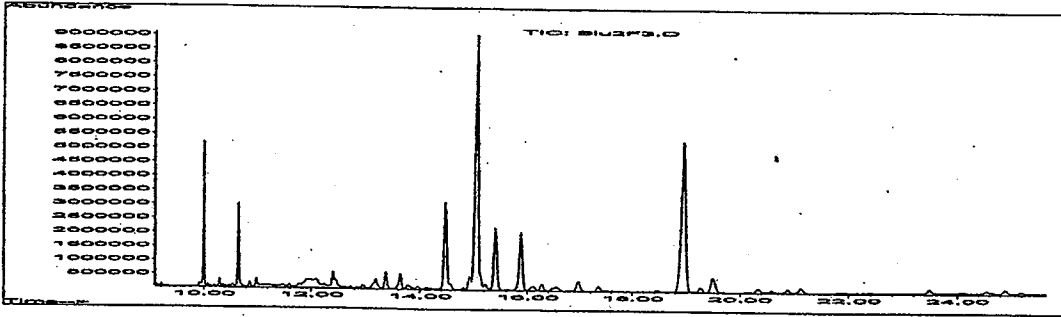
11 KetoEtiocholanolone AC



5b Pregnan 3a 20a diol diAC



Data File Name Blu2F3.D
 Data File Path D:\Msd22\2007\Avril07\1804\
 Operator 26
 Date Acquired 4/18/2007 17:56
 Acq. Method File MAN_52.M
 Sample Name Blu 2 F3
 Vial Number 9
 Misc Info Blanc urinaire 2 Pool 4 Fraction 3 dans 100µL



Temps de rétention, temps de rétention relatif et target Signal (M1)

| Name | Ret Time | Rel Ret Time | Target Signal | Target Response |
|-------------------------------|----------|--------------|---------------|-----------------|
| 5a Androstanol AC | 10.65 | | 258 | 3,762,096 |
| Etiocholanolone AC | 0.00 | 0.000 | 272 | 0 |
| Androsterone AC | 0.00 | 0.000 | 272 | 0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 15.07 | 1.415 | 256 | 17,618,673 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 15.40 | 1.446 | 316 | 4,846,640 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 0.00 | 0.000 | 271 | 0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 18.97 | 1.781 | 284 | 18,844,225 |

M2 signal

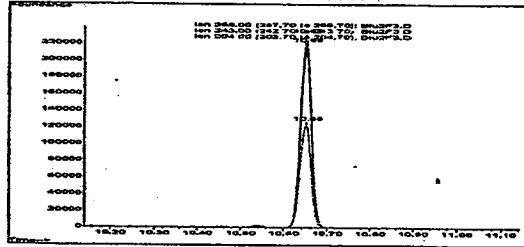
| Name | Q1 signal | Q1 Response | Q1 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 243 | 4,083,568 | 108.5 |
| Etiocholanolone AC | 257 | 0 | 0.0 |
| Androsterone AC | 257 | 0 | 0.0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 316 | 15,566,101 | 88.4 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 3,168,603 | 65.4 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 191 | 0 | 0.0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 269 | 10,767,105 | 57.1 |

M3 signal

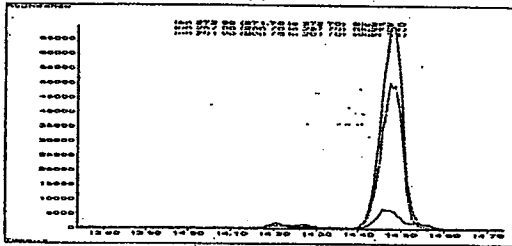
| Name | Q2 signal | Q2 Response | Q2 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 204 | 2,197,097 | 58.4 |
| Etiocholanolone AC | 201 | 0 | 0.0 |
| Androsterone AC | 218 | 0 | 0.0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 14,183,228 | 80.5 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 256 | 2,560,583 | 52.8 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 286 | 0 | 0.0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 344 | 5,185,880 | 27.5 |

42

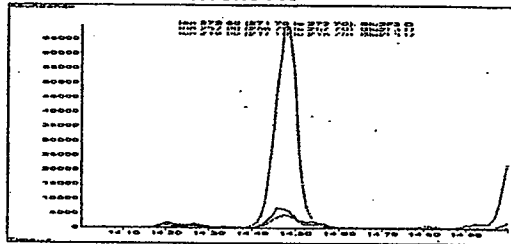
5a Androstanol AC



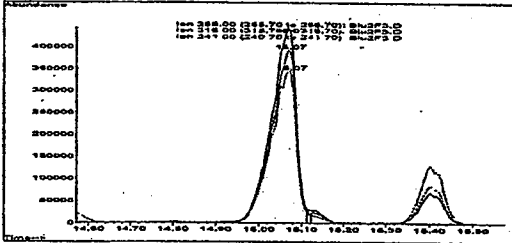
Etiocholanolone AC



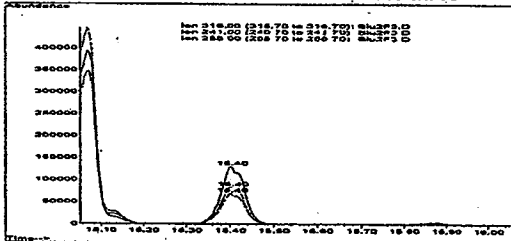
Androsterone AC



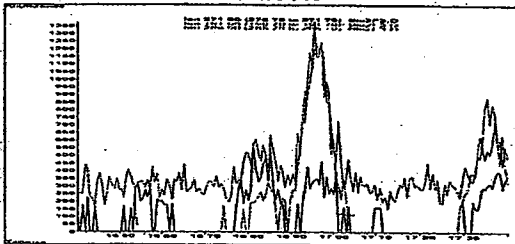
5b Androstan 3a 17b diol diAC



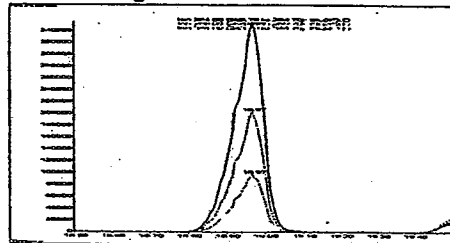
5a Androstan 3a 17b diol diAC



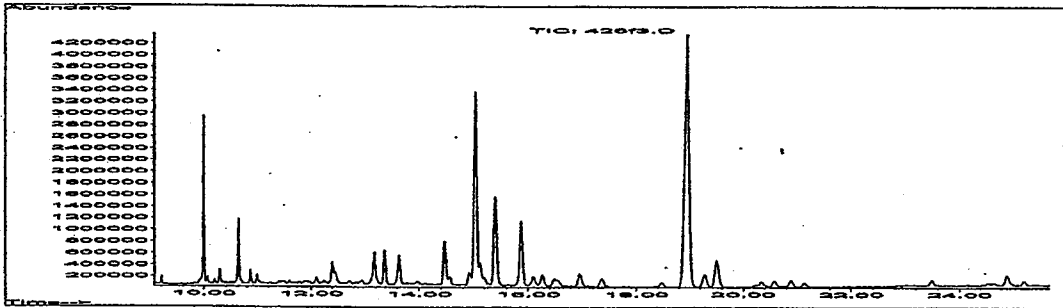
11 KetoEtiocholanolone AC



5b Pregnan 3a 20a diol diAC



Data File Name 426f3.D
 Data File Path D:\Msd22\2007\Avril07\1804\
 Operator 26
 Date Acquired 4/18/2007 18:28
 Acq. Method File MAN_52.M.
 Sample Name A 825426 F3
 Vial Number 10
 Misc Info A 825426 Fraction 3 dans 100µL



Temps de rétention, temps de rétention relatif et target Signal (M1)

| Name | Ret Time | Rel Ret Time | Target Signal | Target Response |
|-------------------------------|----------|--------------|---------------|-----------------|
| 5a Androstanol AC | 10.65 | | 258 | 1,321,746 |
| Etiocholanolone AC | 0.00 | 0.000 | 272 | 0 |
| Androsterone AC | 0.00 | 0.000 | 272 | 0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 15.03 | 1.412 | 256 | 5,341,103 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 15.41 | 1.446 | 316 | 3,064,610 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 0.00 | 0.000 | 271 | 0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 18.97 | 1.781 | 284 | 13,928,569 |

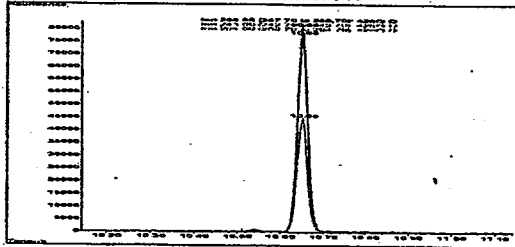
M2 signal

| Name | Q1 signal | Q1 Response | Q1 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 243 | 1,422,771 | 107.6 |
| Etiocholanolone AC | 257 | 0 | 0.0 |
| Androsterone AC | 257 | 0 | 0.0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 316 | 4,379,360 | 82.0 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 2,112,312 | 68.9 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 191 | 0 | 0.0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 269 | 8,062,204 | 57.9 |

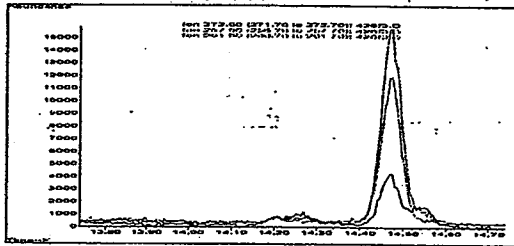
M3 signal

| Name | Q2 signal | Q2 Response | Q2 Ratio |
|-------------------------------|-----------|-------------|----------|
| 5a Androstanol AC | 204 | 773,922 | 58.6 |
| Etiocholanolone AC | 201 | 0 | 0.0 |
| Androsterone AC | 218 | 0 | 0.0 |
| 5b Androstan 3a 17b diol diAC | 241 | 4,294,081 | 80.4 |
| 5a Androstan 3a 17b diol diAC | 256 | 1,695,012 | 55.3 |
| 11 KetoEtiocholanolone AC | 286 | 0 | 0.0 |
| 5b Pregnan 3a 20a diol diAC | 344 | 3,744,982 | 26.9 |

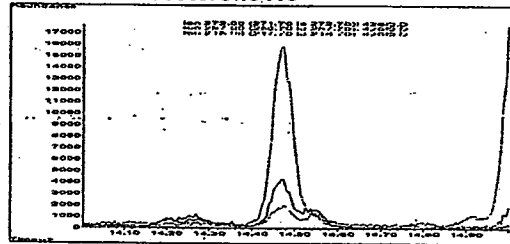
5a Androstanol AC



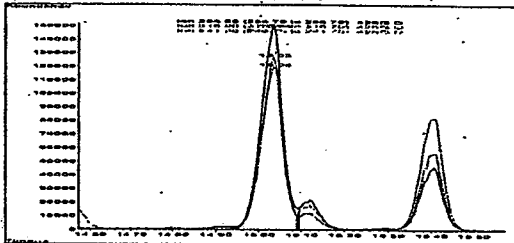
Etiocholanolone AC



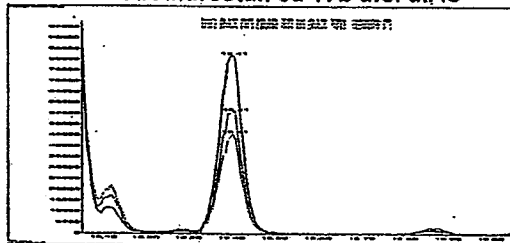
Androsterone AC



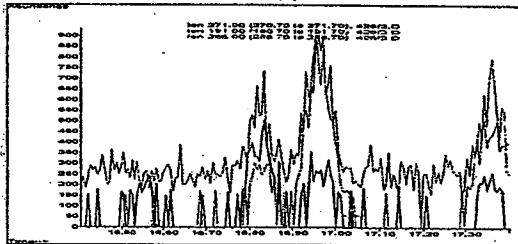
5b Androstan 3a, 17b diol diAC



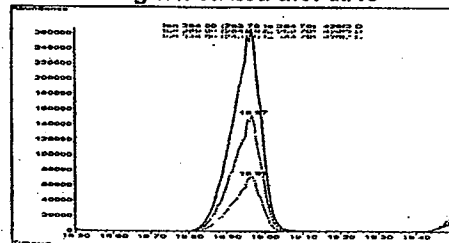
5a Androstan 3a 17b diol diAC



11 KetoEtiocholanolone AC



5b Pregnan 3a 20a diol diAC



45

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------|
| a f l d Département des analyses | ENREGISTREMENT | Codification : E-CC-11C Version : A Date : 21/03/2007 |
| | | 1/1 |
| VERIFICATION DES PERFORMANCES INSTRUMENTALES EN CG/SM EN VUE D'UNE CONFIRMATION IRMS | | |

Appareil : n5022

Date : 17/07

1 - Source d'ionisation et étanchéité du système :

| MSD | | Oui | Non | Code op |
|-----|------------------------------------------------------|-----|-----|---------|
| | Ion 69 ou 219 majoritaire | 1 | | 12 |
| | Abondance de l'ion 502 > 3% | 1 | | 12 |
| | 18/69 (H2O), 28/69(N2), 32/69(O2), 44/69 (CO2) < 10% | 1 | | 12 |

Observations :

2- Conformité du Mix

| | Fichier | Oui | Non | Code op |
|-----|----------------|-----|-----|---------|
| Mix | 1804 Mix Ac 01 | 1 | | 12 |
| Mix | 1804 Mix Ac 02 | 1 | | 12 |
| Mix | | | | |
| Mix | | | | |
| Mix | | | | |
| Ref | | | | |
| Ref | | | | |
| Ref | | | | |
| Ref | | | | |
| Ref | | | | |

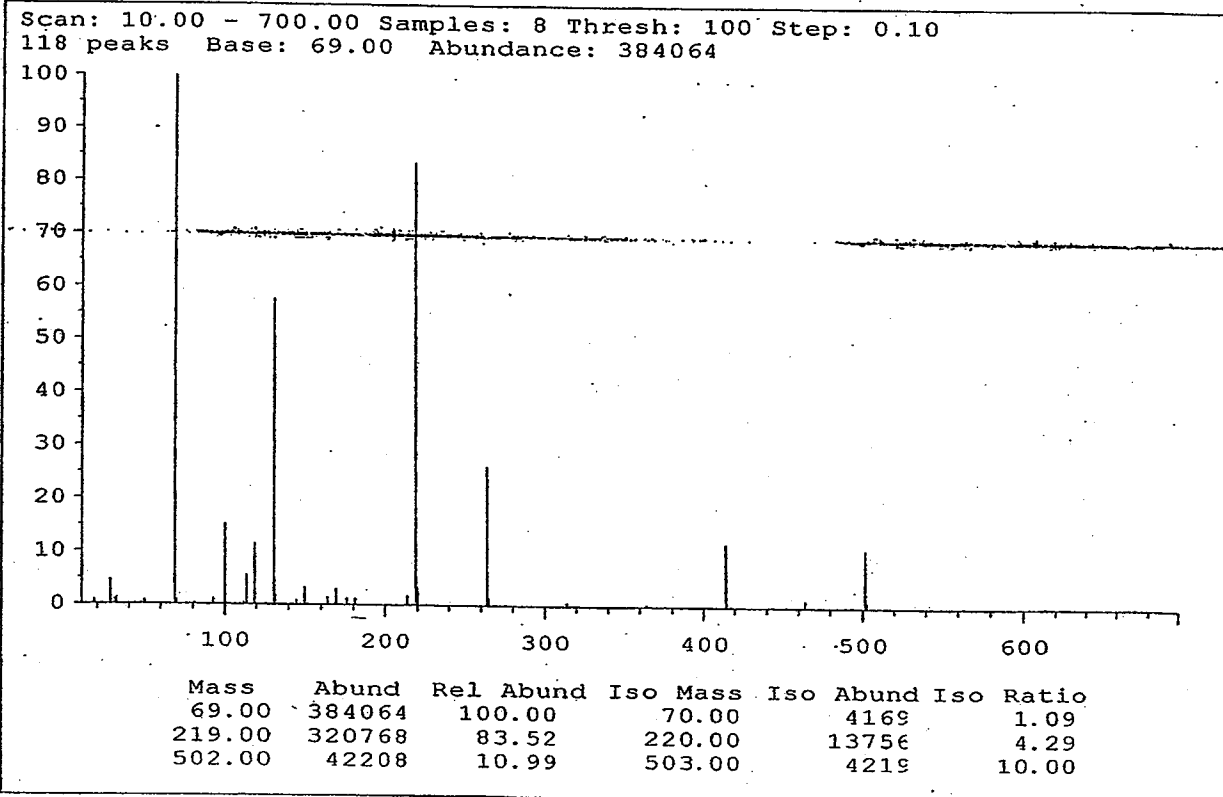
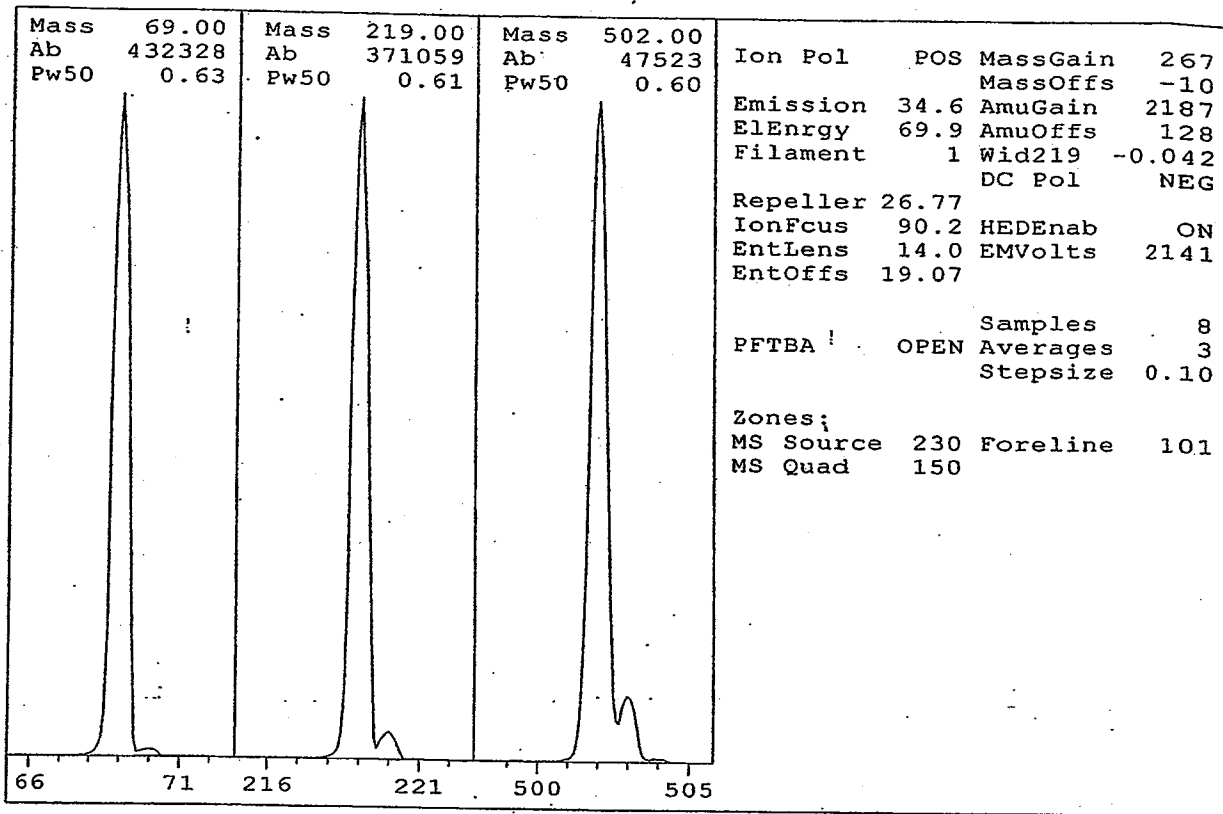
Observations éventuelles du responsable :

Cet enregistrement est à archiver dans le classeur C-MA-Ech de l'appareil

Wed Apr 18 08:50:06 2007
 C:\MSDCHEM\1\5973N\ATUNE.U

5973 Autotune

Instrument: MSD22



47

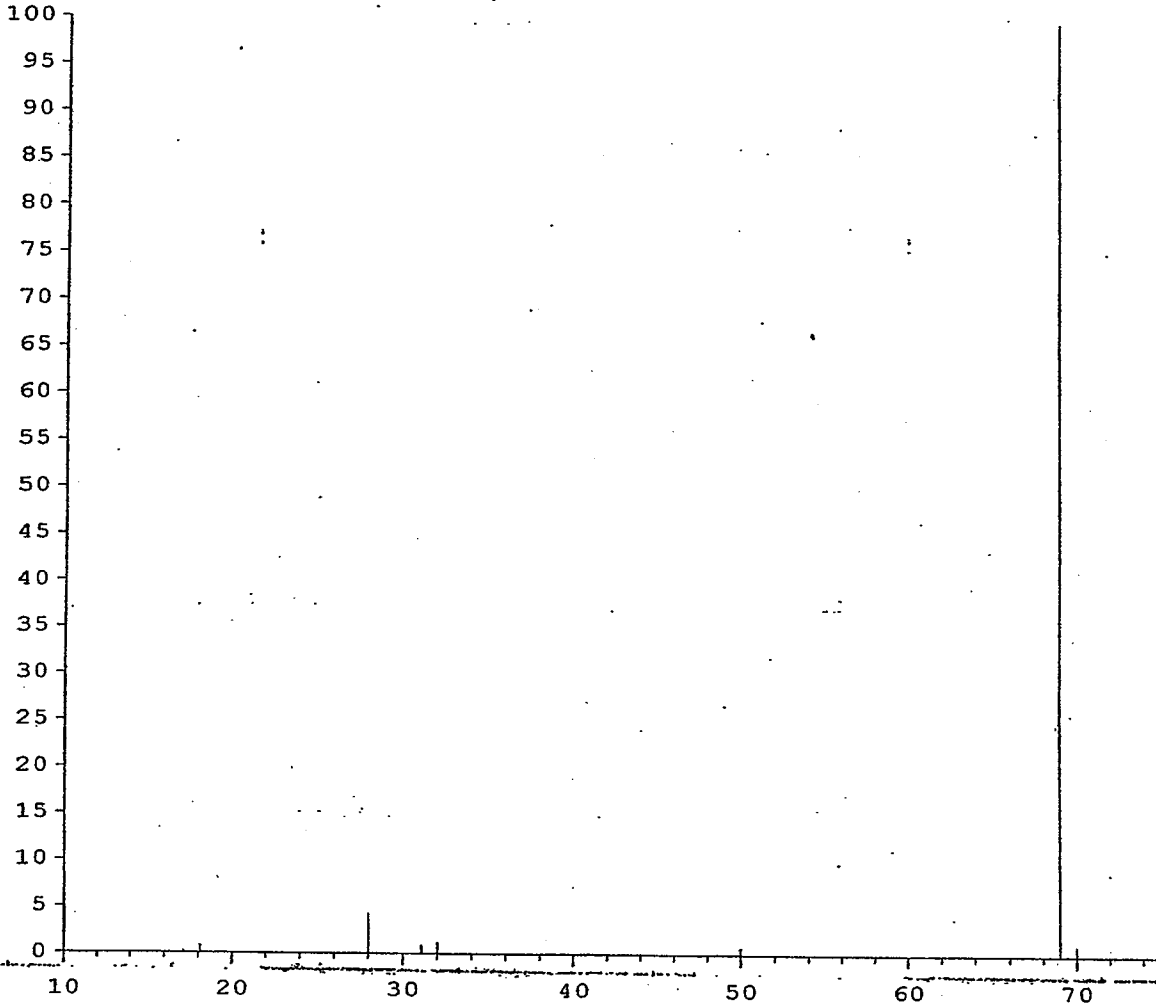
5973 Air and Water Check

Instrument: MSD22

Wed Apr 18 08:51:27 2007

C:\MSDCHEM\1\5973N\

Scan: 10.00 - 75.00 Samples: 8 Thresh: 0 Step: 0.10
 66 peaks Base: 69.00 Abundance: 409152



| Mass | Abund | Rel Abund | Iso Mass | Iso Abund | Iso Ratio |
|-------|--------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 69.00 | 409152 | 100.00 | 70.00 | 4572 | 1.12 |
| 18.10 | 3435 | 0.84 | 0.00 | C | 0.00 |
| 28.00 | 17784 | 4.35 | 29.10 | 221 | 1.24 |

Current Params used: ATUNE.U

Relative abundances:

18/69 = 0.84 Water%
 28/69 = 4.35 Nitrogen%
 32/69 = 1.26 Oxygen%
 44/69 = 0.11 Carbon Dioxide%
 28/18 = 517.73 Nitrogen/Water%

48

| | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : | E-FCR-09 |
| | | Version : | B |
| | | Date : | 20/09/2006 |
| | | | 1/3 |
| FICHE D'ANALYSE / RESULTAT ANALYSE QUALITATIVE GC/MS POUR CONFIRMATION GC/C/IRMS | | | |

Echantillon :

Tolérances fixées par l'AMA (document : WADA Technical Document - TD2003IDCR)

Tolérances sur le tr et le trr : +/-1% ou +/- 0,2 min (prendre la plus faible des deux)

COPIE CERTIFIÉE
CONFORME DES DONNÉES
ET FOMULAIRES ORIGINAUX

Pour les abondances relatives > 50% il est admis +/- 10% (en absolu) de variation
 25 < ab < 50% +/- 20% (en relatif)
 < 25% +/- 5% (en absolu)

Calcul des abondances en : Tabulation: Surface: Hauteur:

Standard Interne:

| | Mix | Fraction F1 | Fraction F2 | Fraction F3 |
|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Tr (min) | 10,67 | 10,65 | 10,66 | 10,65 |
| Fichier | 1804Mix Ac01 | 426f1 | 426f2 | 426f3 |

Substance caractérisée : Fichier :

| | Mix | | | | | Echantillon | | | | |
|-----------------|----------|-------|--------|--------|--------|-------------|-------|--------|--------|--------|
| | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) |
| | 16,97 | 1,590 | 100 | 87,9 | 58,0 | 16,91 | 1,588 | 100 | 87,2 | 59,1 |
| Tolérance basse | 16,80 | 1,574 | | 77,9 | 48,0 | | | | | |
| Tolérance haute | 17,14 | 1,606 | | 97,9 | 68,0 | | | | | |

Concordance des Tr : oui non
 Concordance des Trr : oui non
 Concordance globale des abondances relatives : oui non

Substance caractérisée : Fichier :

| | Mix | | | | | Echantillon | | | | |
|-----------------|----------|-------|--------|--------|--------|-------------|-------|--------|--------|--------|
| | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) |
| | 14,29 | 1,339 | 100 | 65,4 | 42,7 | 14,30 | 1,342 | 100 | 63,5 | 40,4 |
| Tolérance basse | 14,15 | 1,326 | | 55,4 | 34,2 | | | | | |
| Tolérance haute | 14,43 | 1,352 | | 75,4 | 51,2 | | | | | |

Concordance des Tr : oui non
 Concordance des Trr : oui non
 Concordance globale des abondances relatives : oui non

49

| | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : | E-FCR-09 |
| | | Version : | B |
| | | Date : | 20/09/2006 |
| 2/3 | | | |
| FICHE D'ANALYSE / RESULTAT ANALYSE QUALITATIVE GC/MS POUR CONFIRMATION GC/C/IRMS | | | |

Substance caractérisée : Fichier :

| | Mix | | | | | Echantillon | | | | |
|-----------------|----------|-------|--------|--------|--------|-------------|-------|--------|--------|--------|
| | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) |
| | 14,55 | 1,364 | 100 | 44,4 | 32,0 | 14,58 | 1,368 | 100 | 43,1 | 30,9 |
| Tolérance basse | 14,40 | 1,350 | | 35,5 | 25,6 | | | | | |
| Tolérance haute | 14,70 | 1,378 | | 53,3 | 38,4 | | | | | |

Concordance des Tr : oui non
 Concordance des Trr : oui non
 Concordance globale des abondances relatives : oui non

COPIE CERTIFIÉE
CONFORME DES DONNÉES
ET FORMULAIRES ORIGINAUX

Substance caractérisée : Fichier :

| | Mix | | | | | Echantillon | | | | |
|-----------------|----------|-------|--------|--------|--------|-------------|-------|--------|--------|--------|
| | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) |
| | 15,11 | 1,416 | 100 | 85,5 | 79,2 | 15,03 | 1,412 | 100 | 82,0 | 80,4 |
| Tolérance basse | 14,96 | 1,402 | | 75,5 | 69,2 | | | | | |
| Tolérance haute | 15,26 | 1,430 | | 95,5 | 89,2 | | | | | |

Concordance des Tr : oui non
 Concordance des Trr : oui non
 Concordance globale des abondances relatives : oui non

Substance caractérisée : Fichier :

| | Mix | | | | | Echantillon | | | | |
|-----------------|----------|-------|--------|--------|--------|-------------|-------|--------|--------|--------|
| | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) |
| | 15,48 | 1,450 | 100 | 64,1 | 52,7 | 15,41 | 1,446 | 100 | 68,9 | 55,3 |
| Tolérance basse | 15,33 | 1,436 | | 54,1 | 42,7 | | | | | |
| Tolérance haute | 15,63 | 1,465 | | 74,1 | 62,7 | | | | | |

Concordance des Tr : oui non
 Concordance des Trr : oui non
 Concordance globale des abondances relatives : oui non

Substance caractérisée : Fichier :

| | Mix | | | | | Echantillon | | | | |
|-----------------|----------|-------|--------|--------|--------|-------------|-------|--------|--------|--------|
| | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) |
| | 19,03 | 1,783 | 100 | 58,3 | 25,8 | 18,97 | 1,781 | 100 | 57,9 | 26,9 |
| Tolérance basse | 18,84 | 1,765 | | 48,3 | 20,6 | | | | | |
| Tolérance haute | 19,22 | 1,801 | | 68,3 | 31,0 | | | | | |

Concordance des Tr : oui non
 Concordance des Trr : oui non
 Concordance globale des abondances relatives : oui non

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : E-FCR-09 Version : B Date : 20/09/2006 3/3 |
| FICHE D'ANALYSE / RESULTAT ANALYSE QUALITATIVE GC/MS POUR CONFIRMATION GC/C/IRMS | | |

Substance caractérisée :

Fichier :

| | Mix | | | | | Echantillon | | | | |
|-----------------|----------|-----|--------|--------|--------|-------------|-----|--------|--------|--------|
| | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) |
| | | | 100 | | | | | 100 | | |
| Tolérance basse | | | | | | | | | | |
| Tolérance haute | | | | | | | | | | |

Concordance des Tr : oui non
 Concordance des Trr : oui non
 Concordance globale des abondances relatives : oui non

COPIE CERTIFIÉE
 CONFORME DES DONNÉES
 ET FORMULAIRES ORIGINAUX

Substance caractérisée :

Fichier :

| | Mix | | | | | Echantillon | | | | |
|-----------------|----------|-----|--------|--------|--------|-------------|-----|--------|--------|--------|
| | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) | Tr (min) | Trr | M1 (%) | M2 (%) | M3 (%) |
| | | | 100 | | | | | 100 | | |
| Tolérance basse | | | | | | | | | | |
| Tolérance haute | | | | | | | | | | |

Concordance des Tr : oui non
 Concordance des Trr : oui non
 Concordance globale des abondances relatives : oui non

Paraphe et code opérateur :

Partie à remplir par le responsable :

Caractérisation formelle de tous les analytes : oui non

Paraphe et code opérateur : Date:

Observations :

Cet enregistrement est à archiver dans le dossier de confirmation de l'échantillon

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-AN -41 Version : B Date :28/10/2005 1 / 2 |
| MODE OPERATOIRE D'ANALYSE POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR CPG/C/SMRI | | |

COLONNE

| | | |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| Type: | DB17-MS JW Scien 122.4732 | |
| Longueur: | 30m | |
| Diamètre interne: | 0.25mm | |
| Epaisseur du film: | 0.25µm | ASSURANCE QUALITÉ LNDD |

INJECTION

| | | |
|--------------------------|----------------------------------------------|---------------|
| Mode: | Splitless (insert splitless) | |
| Température injecteur: | 280°C | |
| Volume injecté: | 1µl-4µl | |
| Solvants de rinçage ALS: | Solvant A: Acétonitrile Solvant B: Hexane | APPLICABLE le |

28 OCT. 2005

CONDITIONS GC

| | |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Température initiale: | 70°C pendant 1 min |
| Gradient de température: | 70-->271°C à 30°C/min 271°C-->281°C à 0.6°C/min 281°C pendant 3 min 281-->300°C à 5°C/min |
| Température finale: | 300°C pendant 5 min <i>Philippe</i> |
| Temps d'analyse: | 45 min |
| Pression constante: | Ajuster le SI à environ 870s |

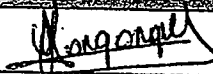
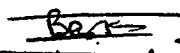
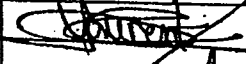
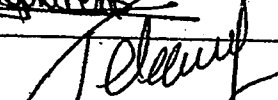
INTERFACE

| | | |
|---------------------|--------|--------------|
| Piège à eau: | -100°C | |
| Ligne de transfert: | 350°C | |
| Four à combustion: | 850°C | CONFIDENTIEL |

CONDITIONS SM

| | |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mode d'acquisition: | ions 44, 45 et 46 |
| Programmation de l'acquisition: | Temps d'acquisition total:2580s à 100s RG open à 130s RG close à 160s RG open à 190s RG close à 220s RG open à 250s RG close à 750s HS close à 2000s HS open à 2400s RG open à 2430s RG close à 2460s RG open à 2490s RG close à 2510s RG open à 2540s RG close |

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-AN -41 Version : B Date :28/10/2005 2/2 |
| MODE OPERATOIRE D'ANALYSE POUR LA CONFIRMATION DE L'ORIGINE DES METABOLITES DE LA TESTOSTERONE PAR CPG/C/SMRI | | |

| Action | Personne concernée | Date | Signature |
|--------------|--------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| rédigé par | Cynthia MONGONGU | 28/10/2005 |  |
| vérifié par | Caroline BASTIEN | 28/10/2005 |  |
| vérifié par | Aurélien LAURENT | 28/10/2005 |  |
| approuvé par | Jacques DE CEARRIZ | 28/10/2005 |  |

EVOLUTIONS

| N° Version | Motif | Date |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1 | Création du document. | 27/05/2002 |
| A | Acceptation du projet après conversion du tr du SI en seconde, création de la version A | 14/10/2002 |
| B | Révision biennale | 28/10/2005 |

CONFIDENTIEL

| | | |
|--------------------------------------------|----------------|------------------------------------------------------------------|
| a f l d Département des analyses | ENREGISTREMENT | Codification : E-INFO Version : D Date : 05/10/2006 1/1 |
| | | COMPLEMENT TRANSITOIRE D'UN DOCUMENT QUALITE |

Cet enregistrement n'est à utiliser que si la modification est URGENTE et majeure et/ou conséquente et/ou applicable à plusieurs documents

Référence(s) du(des) document(s) qualité concerné(s) : **n-AN-41 (Vers. B)**

Durée d'application de la modification:

- TEMPORAIRE, date de début d'application : date de fin d'application:
- DEFINITIVE (modification à apporter dans la prochaine version du(des)doc.concerné(s))

date de début d'application: **15.01.07**

Modification apportée :

CONFIDENTIEL

- Pour analyser la Testosterone xule, modification des conditions Sn au niveau de la programmation de l'acquisition (n-AN41B pour l'instrument) :

| | | | |
|------|----------|------|----------|
| 100 | RG open | 2430 | RG close |
| 130 | RG close | 2460 | RG open |
| 160 | RG open | 2490 | RG close |
| 190 | RG close | 2510 | RG open |
| 220 | RG open | | |
| 250 | RG close | | |
| 750 | HS close | | |
| 1150 | HS open | | |
| 1300 | HS close | | |
| 2000 | HS open | | |

ASSURANCE QUALITÉ
 a f l d
 Département des Analyses

VISA DU RESPONSABLE TECHNIQUE:



Identification par un NUMERO. 95
et validation de cet enregistrement par l'Assurance Qualité (tampon)

L'original de cet enregistrement est à archiver vivant à l'Assurance Qualité

54

| File Name | File Text | MS File | Inlet File | Bottle | Inject Volume | Process | Process Options |
|------------------------|------------------------------------------|----------|------------|--------|---------------|------------|-----------------|
| 1 1904stabilite1 | test de stabilite | Co2 stab | Do Nothing | 1 | 0.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 2 1904stabilite2 | test de stabilite | Co2 stab | Do Nothing | 1 | 0.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 3 1904stabilite3 | test de stabilite | Co2 stab | Do Nothing | 1 | 0.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 4 1904MixCalIRMS01 | test de performance Mix Cal IRMS 005 | M-AN38B | M-AN38b | 1 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 5 1904MixCalIRMS02 | test de performance Mix Cal IRMS 005 | M-AN38B | M-AN38b | 1 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 6 1904MixCalIRMS03 | test de performance Mix Cal IRMS 005 | M-AN38B | M-AN38b | 1 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 7 1904MixCalAcetate01 | Calibration Mix Cal Acetate 001C | M-AN41 | M-AN41 | 2 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 8 1904Blu1F3 | Blanc urinaire 1 Pool 4 Fraction 3/40uL | M-AN41 | M-AN41 | 3 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 9 1904428F3 | A 825426 Fraction 3/30uL | M-AN41 | M-AN41 | 4 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 10 1904Blu1F2 | Blanc urinaire 1 Pool 4 Fraction 2/700uL | M-AN41 | M-AN41 | 4 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 11 1904428F2 | A 825426 Fraction 2/550uL | M-AN41 | M-AN41 | 5 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 12 1904Blu1F1 | Blanc urinaire 1 Pool 4 Fraction 1/70uL | M-AN41 | M-AN41 | 6 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 13 1904428F1 | A 825426 Fraction 1/70uL | M-AN41 | M-AN41 | 7 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 14 1904Blu2F3 | Blanc urinaire 2 Pool 4 Fraction 3/40uL | M-AN41 | M-AN41 | 8 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 15 1904428F3 | A 825428 Fraction 3/20uL | M-AN41 | M-AN41 | 9 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 16 1904Blu2F2 | Blanc urinaire 2 Pool 4 Fraction 2/700uL | M-AN41 | M-AN41 | 10 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 17 1904428F2 | A 825428 Fraction 2/400uL | M-AN41 | M-AN41 | 11 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 18 1904Blu2F1 | Blanc urinaire 2 Pool 4 Fraction 1/80uL | M-AN41 | M-AN41 | 12 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 19 1904428F1 | A 825428 Fraction 1/25uL | M-AN41 | M-AN41 | 13 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- |
| 20 1904MixCalAcetate02 | Calibration Mix Cal Acetate 001C | M-AN41 | M-AN41 | 14 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- |
| | | | | 2 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- |

Séquence vérifiée par : *[Signature]*

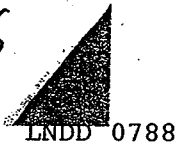
Remarques :

Masslynx - Sample List

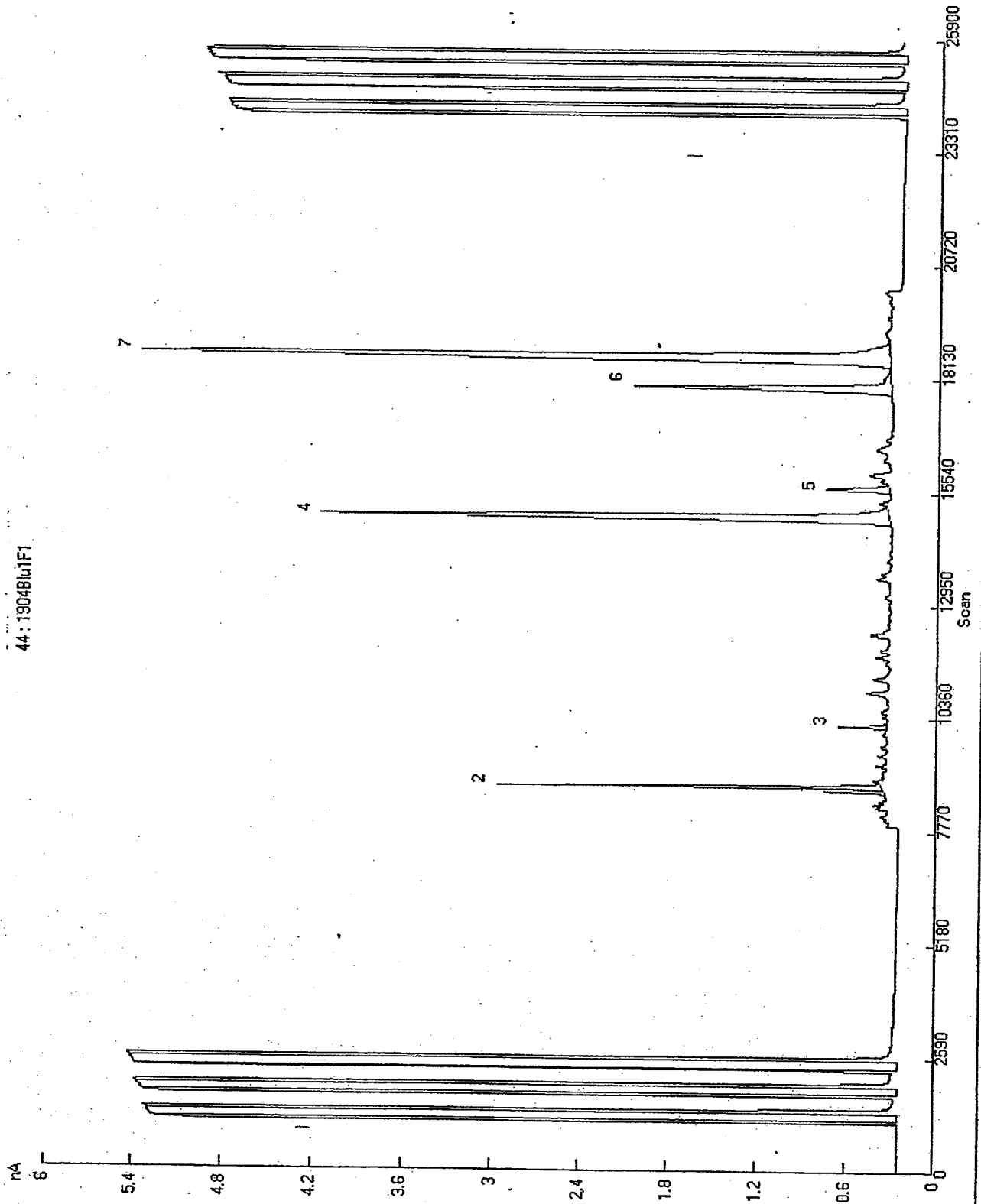
Sample List: C:\MassLynx Projects\contrôle2007.PRO\SampleDB\1904.spl
 Printed: Thu Apr 19 19:46:50 2007

| File Name | File Text | MS File | Inlet File | Bottle | Inject Volume | Process | Sample Type | Process Options |
|------------------------|------------------------------------------|----------|------------|--------|---------------|------------|-------------|-----------------|
| 1 1904stabilite1 | test de stabilite | Co2 stab | Do Nothing | 1 | 0.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 2 1904stabilite2 | test de stabilite | Co2 stab | Do Nothing | 1 | 0.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 3 1904stabilite3 | test de stabilite | Co2 stab | Do Nothing | 1 | 0.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 4 1904MixCalIRMS01 | test de performance Mix Cal IRMS 005 | M-AN38B | M-AN38b | 1 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 5 1904MixCalIRMS02 | test de performance Mix Cal IRMS 005 | M-AN38B | M-AN38b | 1 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 6 1904MixCalIRMS03 | test de performance Mix Cal IRMS 005 | M-AN38B | M-AN38b | 1 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 7 1904MixCalAcetate01 | Calibration Mix Cal Acetate 001C | M-AN41 | M-AN41 | 2 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 8 1904Blu1F3 | Blanc urinaire 1 Pool 4 Fraction 3/40uL | M-AN41 | M-AN41 | 3 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 9 1904426F3 | A 825426 Fraction 3/30uL | M-AN41 | M-AN41 | 4 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 10 1904Blu1F2 | Blanc urinaire 1 Pool 4 Fraction 2/700uL | M-AN41 | M-AN41 | 5 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 11 1904426F2 | A 825426 Fraction 2/550uL | M-AN41 | M-AN41 | 6 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 12 1904Blu1F1 | Blanc urinaire 1 Pool 4 Fraction 1/70uL | M-AN41 | M-AN41 | 7 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 13 1904426F1 | A 825426 Fraction 1/70uL | M-AN41 | M-AN41 | 8 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 14 1904Blu2F3 | Blanc urinaire 2 Pool 4 Fraction 3/40uL | M-AN41 | M-AN41 | 9 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 15 1904428F3 | A 825428 Fraction 3/20uL | M-AN41 | M-AN41 | 10 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 16 1904428F3-2 | A 825428 Fraction 3/15uL | M-AN41 | M-AN41 | 10 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 17 1904Blu2F2 | Blanc urinaire 2 Pool 4 Fraction 2/700uL | M-AN41 | M-AN41 | 11 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 18 1904428F2 | A 825428 Fraction 2/400uL | M-AN41 | M-AN41 | 12 | 30.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 19 1904Blu2F1 | Blanc urinaire 2 Pool 4 Fraction 1/80uL | M-AN41 | M-AN41 | 13 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 20 1904428F1 | A 825428 Fraction 1/25uL | M-AN41 | M-AN41 | 14 | 20.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |
| 21 1904MixCalAcetate02 | Calibration Mix Cal Acetate 001C | M-AN41 | M-AN41 | 2 | 10.000 | IsoPrimeDP | --- | --- |

Séquence vérifiée par : *49. f. ab*
 Remarques :



44:190481.F1



57

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|------------------------------------------------------|---------------------------------|
| File: 1904Blu1F1.raw | Acquisition Date: 19/4/07 15:40 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spl | Injection Volume: 20 |
| Line: 12 | Bottle: |
| MS file: M-AN41 | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: M-AN41 | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: Blanc urinaire 1 Pool 4 Fraction 1/70ul | |

| Reference standard | | | | | Corrections | |
|-----------------------------------|--------|----------|--------|------|------------------------------|--|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None | |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | | |
| Elemental delta | | | | | Molecular delta | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | PDB | | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | | |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 5.03 | 127.7 | 1.1682E-02 | 3.8100E-03 |
| 2 | 5.09 | 187.6 | 1.1683E-02 | 3.8091E-03 |
| 3 | 5.15 | 247.6 | 1.1683E-02 | 3.8079E-03 |
| 11 | 4.54 | 2427.3 | 1.1681E-02 | 3.8110E-03 |
| 12 | 4.59 | 2487.2 | 1.1680E-02 | 3.8126E-03 |
| 13 | 4.71 | 2547.2 | 1.1680E-02 | 3.8127E-03 |

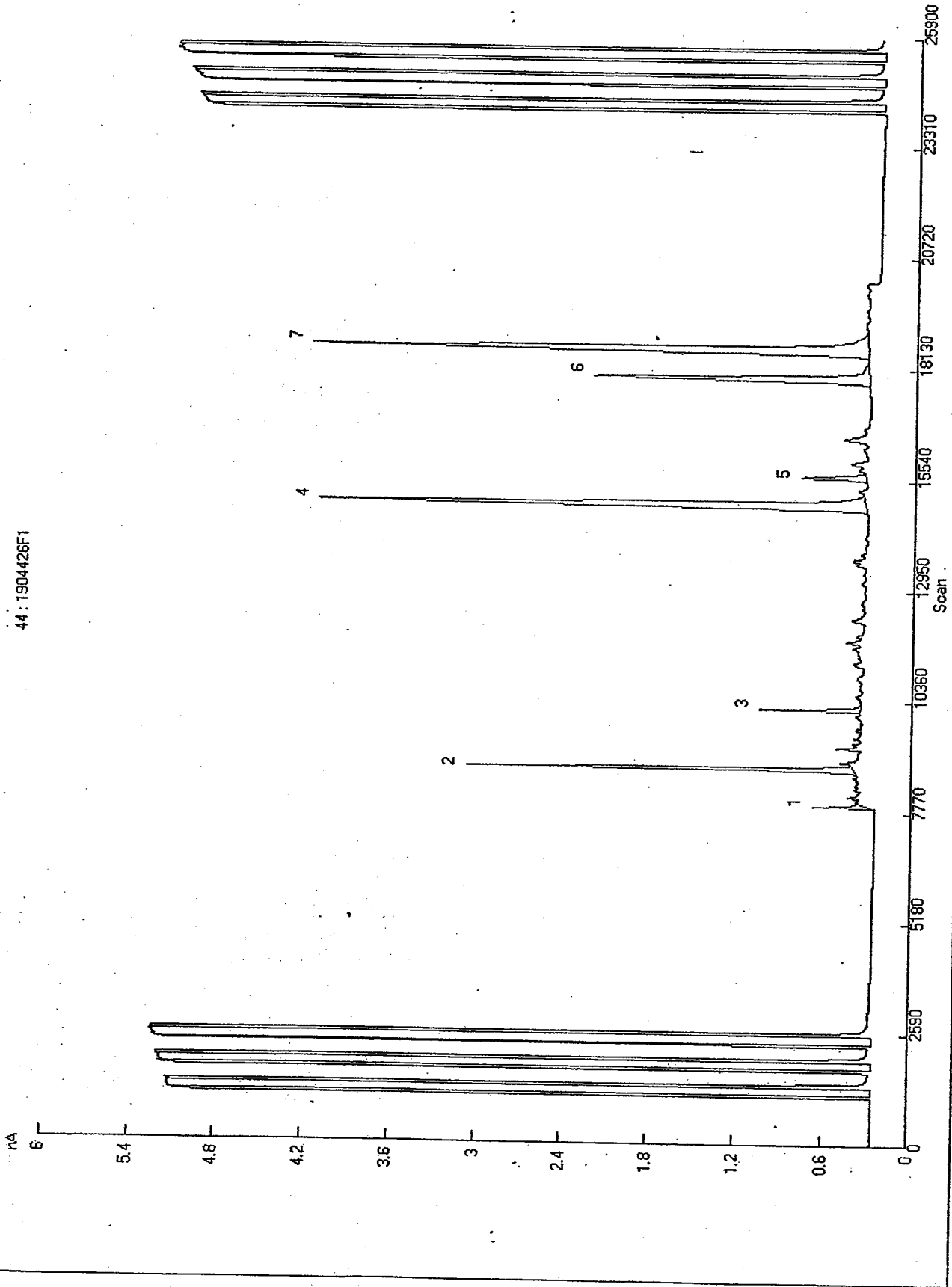
Mean: 1.1682E-02 3.8105E-03
 Std Dev of fit (%): 0.04 0.27

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta 18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------------|
| 1 | 870.4 | 0.41 | 2.0576E-09 | 1.1687E-02 | 0.43 | -34.89 | 3.6992E-03 | -29.05 | -48.50 | -19.13 |
| 2 | 1019.3 | 0.33 | 1.7716E-09 | 1.1686E-02 | 0.35 | -34.98 | 3.6999E-03 | -28.94 | -48.39 | -19.02 |
| 3 | 1019.3 | 0.33 | 1.7716E-09 | 1.1686E-02 | 0.35 | -34.98 | 3.6999E-03 | -28.94 | -48.39 | -19.02 |
| 4 | 1563.9 | 0.43 | 3.5982E-09 | 1.1800E-02 | 10.17 | -24.85 | 3.6996E-03 | -29.20 | -48.67 | -19.31 |
| 5 | 1563.9 | 0.43 | 3.5982E-09 | 1.1800E-02 | 10.17 | -24.85 | 3.6996E-03 | -29.20 | -48.67 | -19.31 |
| 6 | 1796.7 | 1.75 | 1.9965E-08 | 1.1790E-02 | 9.32 | -25.72 | 3.6989E-03 | -29.45 | -48.91 | -19.56 |
| 7 | 1869.0 | 5.04 | 7.1053E-08 | 1.1800E-02 | 10.19 | -24.84 | 3.7009E-03 | -28.95 | -48.43 | -19.08 |

58

44:190426F1



59

Stable Isotope CF Analysis Results

File: 1904426F1.raw
 Project: controle2007.PRO
 Sample list: 1904.spl
 Line: 13
 MS file: M-AN41
 Inlet: GC-combustion
 Inlet file: M-AN41
 Sample ID:
 Description: A 825426 Fraction 1/70ul

Acquisition Date: 19/4/07 16:24
 Weight: 0.00
 Injection Volume: 20
 Bottle:
 Type:
 Standard:
 Slot Number: JB 251
 Run Index:

| Reference standard | | | | | Corrections | |
|-----------------------------------|--------|--|----------|--------|------------------------------|--|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None | |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | | |
| Elemental delta | | | | | Molecular delta | |
| Label: | Value: | | Label: | Value: | wrt: | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | | delta 45 | -34.63 | PDB | |
| Ratio 2: 18O | -20 | | delta 46 | -20.08 | PDB | |

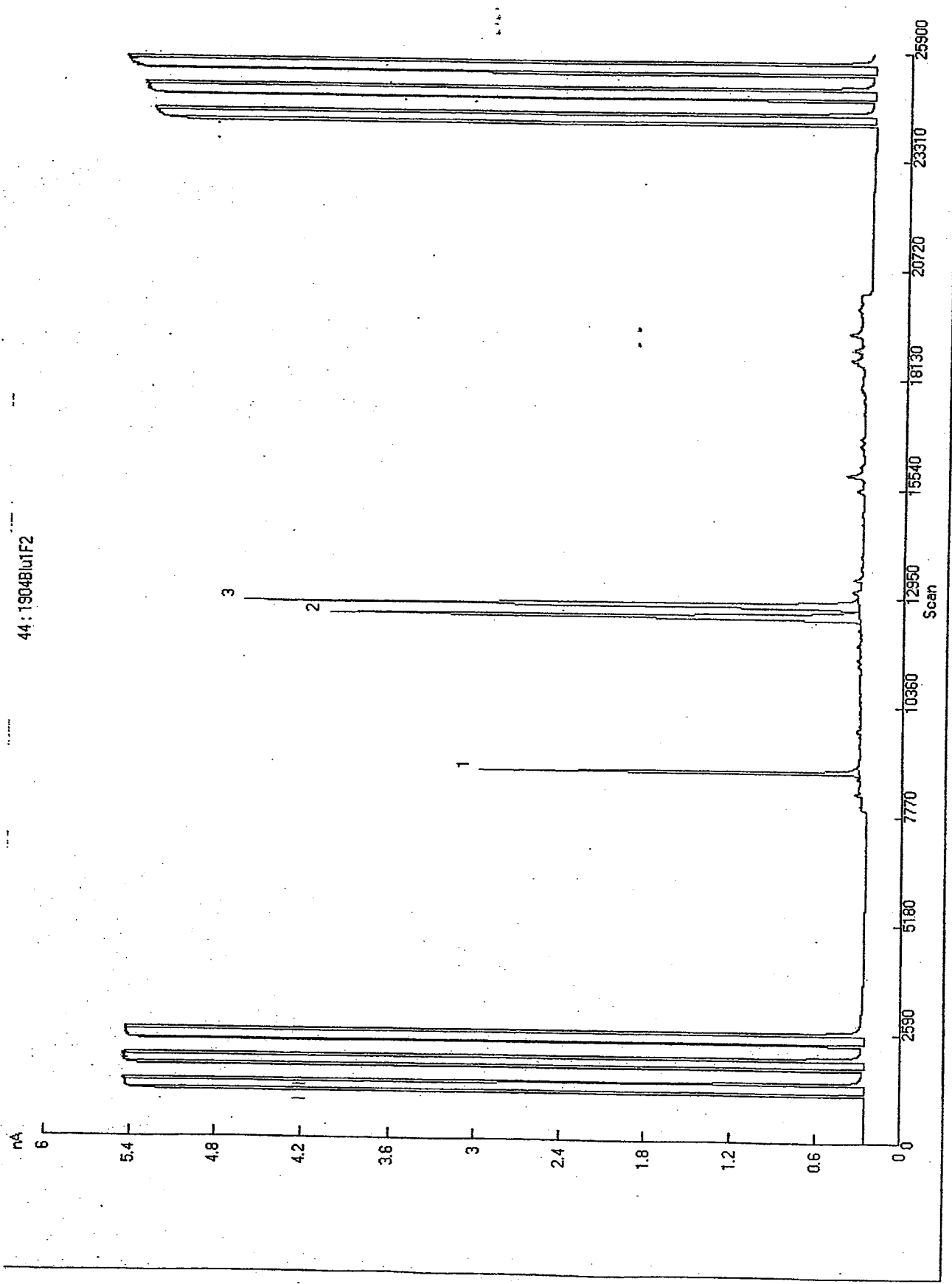
| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 4.85 | 127.4 | 1.1681E-02 | 3.8123E-03 |
| 2 | 4.92 | 187.3 | 1.1681E-02 | 3.8111E-03 |
| 3 | 4.96 | 247.4 | 1.1681E-02 | 3.8101E-03 |
| 11 | 4.69 | 2427.5 | 1.1680E-02 | 3.8116E-03 |
| 12 | 4.74 | 2487.4 | 1.1680E-02 | 3.8131E-03 |
| 13 | 4.87 | 2547.4 | 1.1680E-02 | 3.8133E-03 |

Mean: 1.1680E-02 3.8119E-03
 Std Dev of fit (%): 0.02 0.27

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta 18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------------|
| 1 | 791.6 | 0.39 | 1.7451E-09 | 1.1447E-02 | -19.98 | -55.93 | 3.7012E-03 | -28.95 | -48.35 | -18.98 |
| 2 | 880.8 | 0.38 | 1.5232E-08 | 1.1733E-02 | 4.46 | -30.75 | 3.7013E-03 | -28.93 | -48.39 | -19.02 |
| 3 | 1019.2 | 0.70 | 3.9684E-09 | 1.1701E-02 | 1.74 | -33.52 | 3.6984E-03 | -29.71 | -49.15 | -19.81 |
| 4 | 1500.7 | 0.35 | 4.3598E-08 | 1.1825E-02 | 12.40 | -22.56 | 3.7020E-03 | -28.86 | -48.34 | -18.97 |
| 5 | 1563.2 | 0.45 | 3.9899E-09 | 1.1827E-02 | 12.59 | -22.33 | 3.6980E-03 | -29.93 | -49.39 | -20.06 |
| 6 | 1796.3 | 1.90 | 2.1805E-08 | 1.1813E-02 | 11.38 | -23.60 | 3.7004E-03 | -29.33 | -48.80 | -19.45 |
| 7 | 1864.7 | 3.83 | 4.8826E-08 | 1.1829E-02 | 12.72 | -22.23 | 3.7016E-03 | -29.04 | -48.51 | -19.15 |

44:1904BlutF2



Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------|
| File: 1904Bkr1F2.raw | Acquisition Date: 19/4/07 14:03 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spl | Injection Volume: 20 |
| Line: 10 | Bottle: |
| MS file: M-AN41 | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: M-AN41 | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: Blanc urinaire 1 Pool 4 Fraction 2/700uL | |

| Reference standard | | | | | Corrections | |
|-----------------------------------|--------|----------|--------|------|------------------------------|--|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None | |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | | |
| Elemental delta | | | | | Molecular delta | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | PDB | | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | | |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 5.18 | 127.8 | 1.1680E-02 | 3.8118E-03 |
| 2 | 5.19 | 187.6 | 1.1680E-02 | 3.8113E-03 |
| 3 | 5.17 | 247.6 | 1.1680E-02 | 3.8108E-03 |
| 7 | 5.03 | 2427.8 | 1.1681E-02 | 3.8125E-03 |
| 8 | 5.12 | 2487.7 | 1.1682E-02 | 3.8128E-03 |
| 9 | 5.23 | 2547.8 | 1.1681E-02 | 3.8125E-03 |

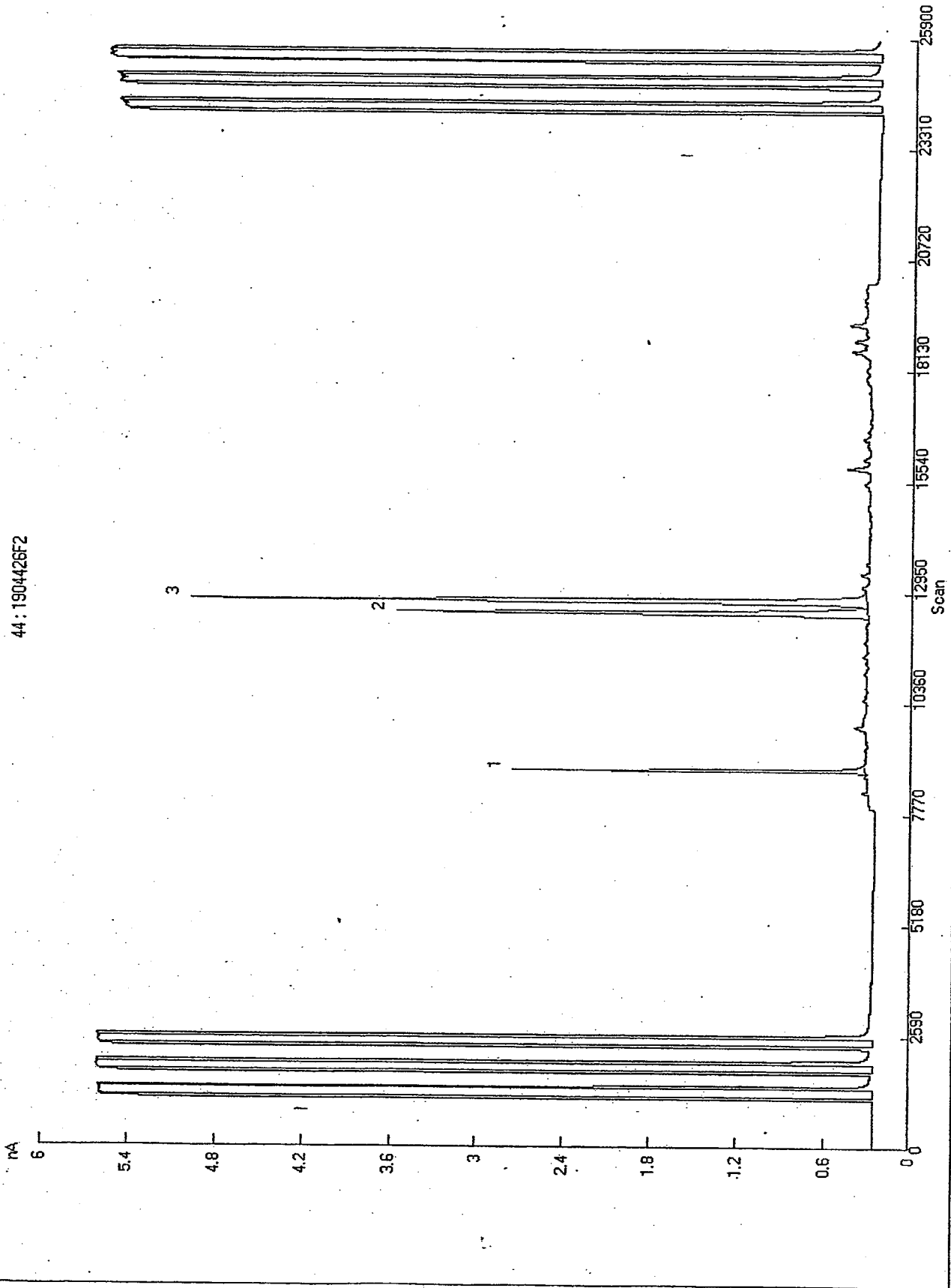
Mean: 1.1681E-02 3.8119E-03
 Std Dev of fit (%): 0.01 0.11

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta18O |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|----------|
| 1 | 127.8 | 5.18 | 1.2826E-08 | 1.1735E-02 | 4.63 | -30.158 | 3.7020E-03 | -28.78 | -48.24 | -18.87 |
| 2 | 187.6 | 5.19 | 3.1590E-08 | 1.1792E-02 | 9.50 | -25.55 | 3.7017E-03 | -28.92 | -48.39 | -19.02 |
| 3 | 247.6 | 5.17 | 3.4428E-08 | 1.1801E-02 | 10.28 | -24.75 | 3.7020E-03 | -28.84 | -48.32 | -18.95 |

62

44:190426F2



63

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|----------------------------------------|---------------------------------|
| File: 1904426F2.raw | Acquisition Date: 19/4/07 14:47 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spl | Injection Volume: 20 |
| Line: 11 | Bottle: |
| MS file: M-AN41 | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: M-AN41 | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: A 825426 Fraction 2/550uL | |

| Reference standard | | | | | Corrections | |
|-----------------------------------|--------|----------|--------|------|------------------------------|--|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None | |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | | |
| Elemental delta | | | | | Molecular delta | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | | |
| Ratio 1: 13C | -38.3 | delta 45 | -34.63 | PDB | | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | | |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 5.33 | 128.0 | 1.1681E-02 | 3.8121E-03 |
| 2 | 5.35 | 187.8 | 1.1681E-02 | 3.8112E-03 |
| 3 | 5.34 | 247.9 | 1.1681E-02 | 3.8107E-03 |
| 7 | 5.21 | 2427.9 | 1.1683E-02 | 3.8107E-03 |
| 8 | 5.23 | 2487.8 | 1.1682E-02 | 3.8112E-03 |
| 9 | 5.32 | 2547.9 | 1.1682E-02 | 3.8116E-03 |

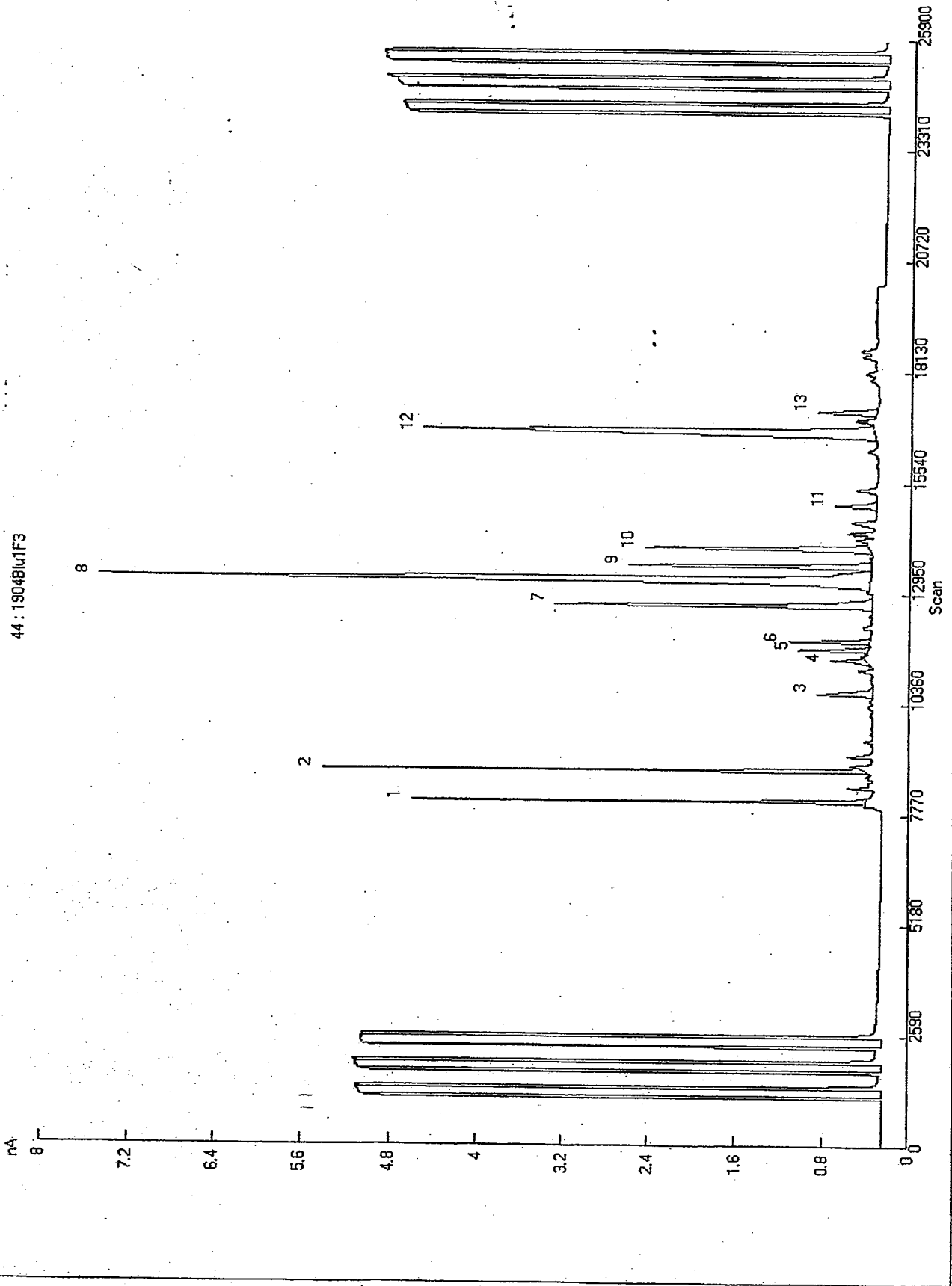
Mean: 1.1682E-02 3.8112E-03
 Std Dev of fit (%): 0.02 0.15

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta 18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------------|
| 1 | 188.06 | 2724 | 1.1474E-08 | 1.1736E-02 | 4.69 | -30.51 | 3.7011E-03 | -28.91 | -48.37 | -19.00 |
| 2 | 250.71 | 3326 | 2.7641E-08 | 1.1819E-02 | 11.75 | -23.93 | 3.7003E-03 | -29.10 | -48.57 | -19.21 |
| 3 | 278.4 | 3816 | 3.8335E-08 | 1.1830E-02 | 12.68 | -22.77 | 3.7012E-03 | -28.88 | -48.36 | -18.99 |

64

44 : 190481u1F3



65

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|------------------------------------------------------|---------------------------------|
| File: 1904Blu1F3_raw | Acquisition Date: 19/4/07 12:30 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spf | Injection Volume: 30 |
| Line: 8 | Bottle: |
| MS file: M-AN41 | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: M-AN41 | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: Blanc urinaire 1 Pool 4 Fraction 3/40uL | |

| Reference standard | | | | | Corrections | |
|-----------------------------------|--------|----------|--------|------|------------------------------|--|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None | |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | | |
| Elemental delta | | | | | Molecular delta | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | PDB | | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | | |

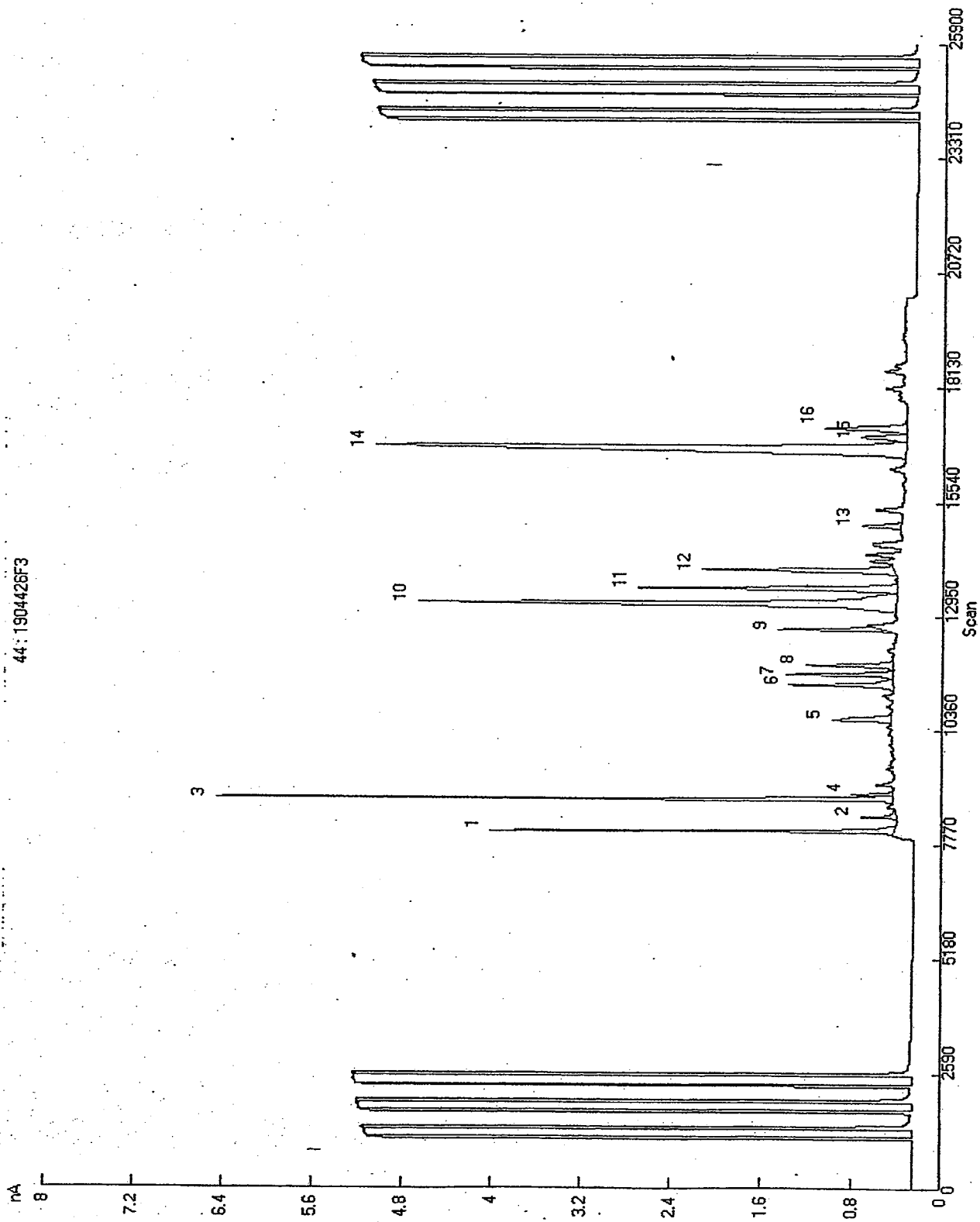
| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 4.83 | 127.4 | 1.1684E-02 | 3.8069E-03 |
| 2 | 4.85 | 187.3 | 1.1684E-02 | 3.8070E-03 |
| 3 | 4.81 | 247.2 | 1.1684E-02 | 3.8066E-03 |
| 17 | 4.50 | 2427.2 | 1.1680E-02 | 3.8101E-03 |
| 18 | 4.56 | 2487.2 | 1.1681E-02 | 3.8126E-03 |
| 19 | 4.69 | 2547.2 | 1.1680E-02 | 3.8133E-03 |

Mean: 1.1682E-02 3.8094E-03
Std Dev of fit (%): 0.03 0.30

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta 18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------------|
| 1 | 809.2 | 4.20 | 1.8284E-08 | 1.1796E-02 | 9.64 | -25.43 | 3.7011E-03 | -28.12 | -47.60 | -18.21 |
| 2 | 882.3 | 4.50 | 2.3805E-08 | 1.1737E-02 | 4.80 | -30.62 | 3.7010E-03 | -28.21 | -47.68 | -18.29 |
| 3 | 1062.4 | 0.52 | 4.5010E-09 | 1.1758E-02 | 6.45 | -28.70 | 3.6990E-03 | -28.82 | -48.29 | -18.92 |
| 4 | 1141.1 | 0.34 | 2.3277E-09 | 1.1777E-02 | 8.09 | -27.01 | 3.6994E-03 | -28.76 | -48.23 | -18.86 |
| 5 | 1165.3 | 0.68 | 4.1531E-09 | 1.1819E-02 | 11.68 | -23.30 | 3.6991E-03 | -28.86 | -48.33 | -18.98 |
| 6 | 1185.6 | 0.76 | 5.1082E-09 | 1.1757E-02 | 6.35 | -28.81 | 3.7004E-03 | -28.53 | -48.00 | -18.63 |
| 7 | 1270.2 | 2.95 | 2.3277E-08 | 1.1765E-02 | 7.12 | -28.02 | 3.7008E-03 | -28.52 | -48.00 | -18.62 |
| 8 | 1332.3 | 2.75 | 8.3109E-08 | 1.1771E-02 | 7.60 | -27.51 | 3.7020E-03 | -28.20 | -47.68 | -18.29 |
| 9 | 1362.2 | 2.24 | 1.6814E-08 | 1.1764E-02 | 7.02 | -28.31 | 3.7002E-03 | -28.68 | -48.15 | -18.78 |
| 10 | 1404.2 | 2.08 | 1.6490E-08 | 1.1774E-02 | 7.88 | -27.23 | 3.6998E-03 | -28.80 | -48.27 | -18.90 |
| 11 | 1503.7 | 0.39 | 3.3242E-09 | 1.1815E-02 | 11.40 | -23.58 | 3.6980E-03 | -29.33 | -48.80 | -19.44 |
| 12 | 1680.0 | 2.18 | 5.2917E-08 | 1.1779E-02 | 8.34 | -26.75 | 3.7004E-03 | -28.80 | -48.27 | -18.90 |
| 13 | 1723.0 | 0.55 | 4.9319E-09 | 1.1787E-02 | 9.01 | -28.03 | 3.6979E-03 | -29.50 | -48.96 | -19.61 |

44:190426F3



67

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| File: 1904426F3.raw | Acquisition Date: 19/4/07 13:17 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spl | Injection Volume: 30 |
| Line: 9 | Bottle: |
| MS file: M-AN41 | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: M-AN41 | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: A 825426 Fraction 3/30uL | |

| Reference standard | | | | | Corrections | |
|-----------------------------------|--------|-----------------|--------|------|------------------------------|--|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None | |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | | |
| Elemental delta | | Molecular delta | | | | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | PDB | | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | | |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 4.86 | 127.5 | 1.1681E-02 | 3.8119E-03 |
| 2 | 4.93 | 187.3 | 1.1681E-02 | 3.8109E-03 |
| 3 | 4.97 | 247.3 | 1.1681E-02 | 3.8098E-03 |
| 20 | 4.80 | 2427.6 | 1.1680E-02 | 3.8119E-03 |
| 21 | 4.83 | 2487.5 | 1.1680E-02 | 3.8137E-03 |
| 22 | 4.96 | 2547.5 | 1.1680E-02 | 3.8136E-03 |

Mean: 1.1680E-02 3.8120E-03
 Std Dev of fit (%): 0.01 0.27

Sample Data

| Peak No. | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta 18O w.r.t. SMOW |
|----------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------------|
| 1 | 808.5 | 3.60 | 1.6276E-08 | 1.1811E-02 | 11.20 | -23.80 | 3.7021E-03 | -28.69 | -48.17 | -18.79 |
| 2 | 841.2 | 0.32 | 1.8460E-09 | 1.1782E-02 | 8.66 | -26.44 | 3.7032E-03 | -28.41 | -47.89 | -18.51 |
| 3 | 888.2 | 0.02 | 2.9408E-08 | 1.1733E-02 | 4.52 | -30.69 | 3.7021E-03 | -28.71 | -48.18 | -18.80 |
| 4 | 892.9 | 0.38 | 2.1682E-09 | 1.1761E-02 | 6.92 | -28.24 | 3.7051E-03 | -27.93 | -47.41 | -18.01 |
| 5 | 1082.1 | 0.53 | 5.1995E-09 | 1.1779E-02 | 8.44 | -26.64 | 3.7014E-03 | -28.93 | -48.40 | -19.03 |
| 6 | 1141.1 | 0.93 | 6.9721E-09 | 1.1796E-02 | 9.87 | -25.17 | 3.7013E-03 | -28.98 | -48.45 | -19.08 |
| 7 | 1164.9 | 0.86 | 6.3078E-09 | 1.1839E-02 | 13.59 | -21.33 | 3.7011E-03 | -29.05 | -48.52 | -19.16 |
| 8 | 1185.9 | 0.79 | 5.4916E-09 | 1.1788E-02 | 9.23 | -25.82 | 3.7009E-03 | -29.10 | -48.57 | -19.21 |
| 9 | 1267.2 | 0.92 | 5.6568E-09 | 1.1771E-02 | 7.75 | -27.34 | 3.7008E-03 | -29.14 | -48.60 | -19.24 |
| 10 | 1326.6 | 0.26 | 4.5801E-08 | 1.1789E-02 | 9.27 | -25.78 | 3.7015E-03 | -28.96 | -48.43 | -19.07 |
| 11 | 1360.5 | 0.30 | 1.7819E-08 | 1.1790E-02 | 9.36 | -25.65 | 3.7013E-03 | -29.02 | -48.49 | -19.13 |
| 12 | 1402.3 | 1.71 | 1.3704E-08 | 1.1793E-02 | 9.61 | -25.42 | 3.7001E-03 | -29.37 | -48.83 | -19.48 |
| 13 | 1502.5 | 0.36 | 2.9987E-09 | 1.1826E-02 | 12.49 | -22.44 | 3.6984E-03 | -29.82 | -49.28 | -19.94 |
| 14 | 1661.1 | 0.97 | 6.5034E-08 | 1.1802E-02 | 10.43 | -24.59 | 3.7014E-03 | -29.08 | -48.55 | -19.19 |
| 15 | 1703.0 | 0.41 | 3.8945E-09 | 1.1819E-02 | 11.91 | -23.04 | 3.6996E-03 | -29.55 | -49.02 | -19.67 |
| 16 | 1723.2 | 0.73 | 7.1726E-09 | 1.1808E-02 | 10.96 | -24.03 | 3.7006E-03 | -29.29 | -48.76 | -19.41 |

68

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : E-CC-10 Version : C Date : 09/05/2006 1/2 |
| VERIFICATION DES PERFORMANCES INSTRUMENTALES EN CONFIRMATION CG/C/IRMS | | |

Numéro d'échantillon : ... A 825426 A 825428

Numéro d'identification de l'appareil : ... 15080002

Instruction de confirmation : ... T Conf 31

1. Tune

Spécification : plateau du peak Centre ≥ 10 V

Tune conforme : oui non

2. Stabilité de l'instrument

Spécification: écart mesuré entre valeur maximale et valeur minimale du ratio 2/1 ≤ 0.5 %

Stabilité conforme : oui non

3. Précision de l'instrument

Code de la solution Mix Cal IRMS: 005

Valeurs obtenues (%) pour 3 injections:

| | Décane | Undécane | Dodécane | Méthyldécanoate |
|------------|--------|----------|----------|-----------------|
| Moyenne | -32.68 | -28.21 | -32.09 | -31.16 |
| Ecart-type | 0.05 | 0.05 | 0.08 | 0.19 |

Spécification: écart-type d'au moins 3 alcanes ≤ 0.5 %

Précision conforme : oui non

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : E-CC-10 Version : C Date : 09/05/2006 2/2 |
| VERIFICATION DES PERFORMANCES INSTRUMENTALES EN CONFIRMATION CG/C/IRMS | | |

4. Calibration de l'instrument

Code de la solution Mix Cal Acétate:..... 001C.....

Valeurs obtenues (%o):

| | 5a Androstanol AC | Etiocholanolone AC | 5b Androstanediol diAC | 11 Kétoetiocholanolone AC |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------|---------------------------|
| <u>1920 µl Mix Cal Acétate 01</u> | -30.55 | -20.00 | -33.75 | -16.39 |
| <u>1920 µl Mix Cal Acétate 02</u> | -30.75 | -19.70 | -33.57 | -16.34 |

Intervalle de valeurs acceptables:


| | 5a Androstanol AC | Etiocholanolone AC | 5b Androstanediol diAC | 11 Kétoetiocholanolone AC |
|----------------------------|-------------------|--------------------|------------------------|---------------------------|
| Valeurs théoriques | -30.46 | -19.91 | -33.81 | -16.30 |
| Valeurs théoriques + 0.5%o | -29.96 | -19.41 | -33.31 | -15.80 |
| Valeurs théoriques - 0.5%o | -30.96 | -20.41 | -34.31 | -16.80 |

Résultats conformes : oui non

Résultats : CONFORME / NON CONFORME
Rayer la mention inutile

Observations:

Validation

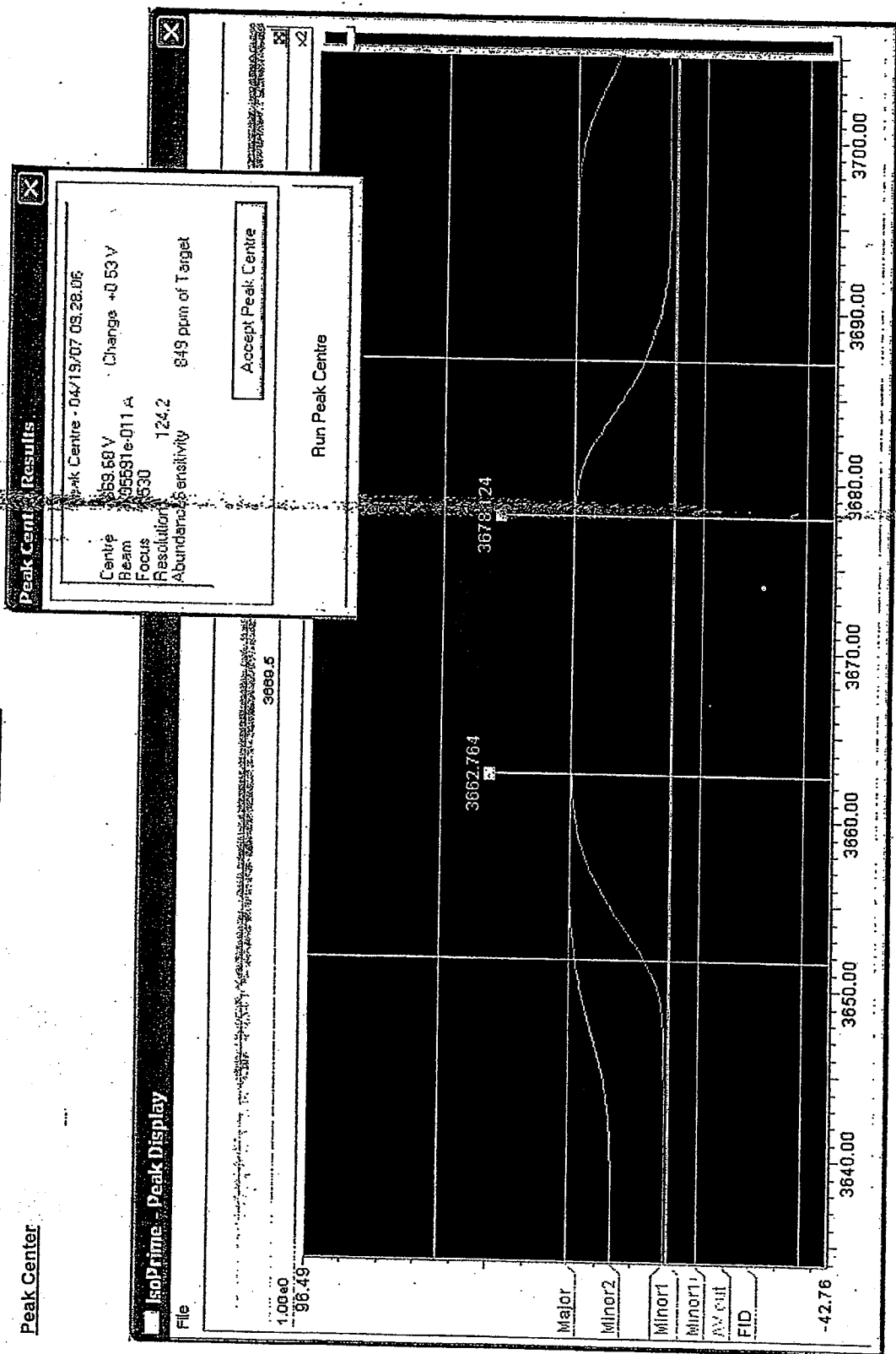
| Opérateur | | Responsable | |
|-----------|--------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Date | Code et Visa | Date | Code et Visa |
| 20/4/07 | <u>202f</u> | 20/04/07 | 10  |

*Cet enregistrement est à transmettre au responsable du secteur confirmation concerné
puis à archiver vivant dans le dossier matériel de l'appareil concerné dans la section correspondante.*

70

19/04/2007

Peak Center



71

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| File: 1904stabilite1.raw | Acquisition Date: 19/4/07 9:32 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spl | Injection Volume: 0 |
| Line: 1 | Bottle: 1 |
| MS file: Co2 stab | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: Do Nothing | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: test de stabilite | |

| Reference standard | | | | | Corrections |
|-----------------------------------|--------|----------|--------|------|------------------------------|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | |
| Elemental delta | | | | | |
| Molecular delta | | | | | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.83 | PDB | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 4.50 | 37.2 | 1.1681E-02 | 3.8110E-03 |
| 2 | 4.46 | 97.1 | 1.1681E-02 | 3.8085E-03 |
| 3 | 4.45 | 157.1 | 1.1680E-02 | 3.8074E-03 |
| 4 | 4.46 | 217.1 | 1.1679E-02 | 3.8069E-03 |
| 5 | 4.46 | 277.1 | 1.1679E-02 | 3.8070E-03 |
| 6 | 4.48 | 337.1 | 1.1679E-02 | 3.8072E-03 |
| 7 | 4.50 | 397.2 | 1.1679E-02 | 3.8068E-03 |
| 8 | 4.52 | 457.2 | 1.1679E-02 | 3.8069E-03 |
| 9 | 4.55 | 517.2 | 1.1679E-02 | 3.8068E-03 |
| 10 | 4.60 | 577.2 | 1.1679E-02 | 3.8068E-03 |

Mean: 1.1679E-02 3.8075E-03
 Std Dev of fit (%): 0.05 0.26

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta 18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------------|
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |

72

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| File: 1904stabilite2.raw | Acquisition Date: 19/4/07 9:42 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spl | Injection Volume: 0 |
| Line: 2 | Bottle: 1 |
| MS file: Co2 stab | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: Do Nothing | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: test de stabilite | |

| Reference standard | | | | | Corrections |
|-----------------------------------|--------|-----------------|--------|------|------------------------------|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | |
| Elemental delta | | Molecular delta | | | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | PDB | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 4.82 | 37.3 | 1.1682E-02 | 3.8079E-03 |
| 2 | 4.86 | 97.3 | 1.1682E-02 | 3.8079E-03 |
| 3 | 4.84 | 157.3 | 1.1681E-02 | 3.8082E-03 |
| 4 | 4.81 | 217.3 | 1.1681E-02 | 3.8084E-03 |
| 5 | 4.77 | 277.3 | 1.1681E-02 | 3.8086E-03 |
| 6 | 4.75 | 337.3 | 1.1681E-02 | 3.8090E-03 |
| 7 | 4.73 | 397.3 | 1.1681E-02 | 3.8084E-03 |
| 8 | 4.72 | 457.3 | 1.1681E-02 | 3.8088E-03 |
| 9 | 4.69 | 517.3 | 1.1681E-02 | 3.8088E-03 |
| 10 | 4.68 | 577.2 | 1.1681E-02 | 3.8091E-03 |

Mean: 1.1681E-02 3.8085E-03
 Std Dev of fit (%): 0.02 0.05

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta 18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------------|
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |

93

Stable Isotope CF Analysis Results

File: 1904stabilite3.raw
 Project: controle2007.PRO
 Sample list: 1904.spl
 Line: 3
 MS file: Co2 stab
 Inlet: GC-combustion
 Inlet file: Do Nothing
 Sample ID:
 Description: test de stabilite

Acquisition Date: 19/4/07 9:53
 Weight: 0.00
 Injection Volume: 0
 Bottle: 1
 Type:
 Standard:
 Slot Number: JB 251
 Run Index:

| Reference standard | | | | | Corrections |
|-----------------------------------|--------|-----------------|--------|--------|------------------------------|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2. | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | |
| Deconvolution: Cralg | | | | | |
| Elemental delta | | | | | |
| Label: | Value: | Molecular delta | Label: | Value: | wrt: |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | | PDB |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | | PDB |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 2 | 4.68 | 37.3 | 1.1681E-02 | 3.8087E-03 |
| 3 | 4.68 | 97.2 | 1.1681E-02 | 3.8090E-03 |
| 4 | 4.71 | 157.2 | 1.1681E-02 | 3.8088E-03 |
| 5 | 4.72 | 217.2 | 1.1681E-02 | 3.8088E-03 |
| 6 | 4.73 | 277.3 | 1.1681E-02 | 3.8088E-03 |
| 7 | 4.75 | 337.3 | 1.1681E-02 | 3.8087E-03 |
| 8 | 4.75 | 397.3 | 1.1681E-02 | 3.8088E-03 |
| 9 | 4.76 | 457.3 | 1.1682E-02 | 3.8088E-03 |
| 10 | 4.78 | 517.3 | 1.1681E-02 | 3.8086E-03 |
| | 4.80 | 577.3 | 1.1682E-02 | 3.8083E-03 |

Mean: 1.1681E-02 3.8087E-03
 Std Dev of fit (%): 0.01 0.04

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|----------------------|
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |

74

| | | |
|-------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-AN-38B Version : A Date : 25/01/2006 1 / 2 |
| ANALYSE DU MIX ALCANE POUR LE CONTRÔLE DE ISOPRIME 2 | | |

Appareil concerné: Isoprime 2

COLONNE : Type : DB17-MS JW Scien 122.4732
Longueur : 30 m
Diamètre interne : 0,25 mm
Epaisseur du film : 0,25 µm

INJECTION : Mode : Split Ratio: 120:30 ASSURANCE GARANTIE
Température : 280 °C AB LNDD
Volume injecté : 2 µl e 12/04/06

CONDITION GC : Température initiale : 100°C pendant 4 min
Gradient de température: 100°C->150°C à 15°C/min
150°C->200°C à 30°C/min
Température finale : 200 °C pendant 1 min
Pression He constante : tr Décane environ 190 s

INTERFACE : Piège à eau: -100°C
Four à combustion : 850°C
Ligne de transfert : 350°C

CONDITIONS MS : Mode d'acquisition : SIM sur les ions 44, 45 et 46
Programmation de l'acquisition: Temps d'acquisition total: 840s
à 20s RG open
à 50s RG close
à 80s RG open
à 110s RG close
à 160 HS close
à 600s HS open
à 720s RG open
à 750s RG close
à 780s RG open
à 810s RG open
Délai avant fin de l'acquisition: 30s

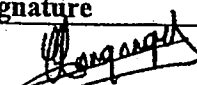
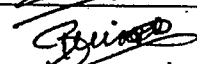
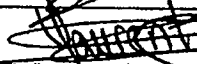

CONFIDENTIEL

APPLICABLE le

25 JAN. 2006

75

| | | |
|------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------|
| LNDD | MODE OPÉRATOIRE | Codification : M-AN-38B |
| | | Version : A Date : 25/01/2006 2 / 2 |
| ANALYSE DU MIX ALCANE POUR LE CONTRÔLE DE ISOPRIME 2 | | |

| Action | Personne concernée | Date | Signature |
|--------------|--------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| rédigé par | Cynthia MONGONGU | 13/01/2006 |  |
| vérifié par | Corinne BUISSON | 25/01/2006 |  |
| vérifié par | Aurélien LAURENT | 25/01/2006 |  |
| approuvé par | Jacques DE CEARRIZ | 25/01/2006 |  |

EVOLUTIONS

| N° Version | Motif | Date |
|------------|-----------------------|------------|
| A | Création du document. | 25/01/2006 |

CONFIDENTIEL

76

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|---------------------------------------------------|----------------------------------|
| File: 1904MixCalIRMS01.raw | Acquisition Date: 19/04/07 10:06 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spl | Injection Volume: 10 |
| Line: 4 | Bottle: 1 |
| MS file: M-AN38B | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: M-AN38b | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: test de performance Mix Cal IRMS 005 | |

| | | | | | |
|-----------------------------------|--------|-----------------|--------|------|------------------------------|
| Reference standard | | | | | Corrections |
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | |
| Elemental delta | | Molecular delta | | | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | PDB | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 4.88 | 47.5 | 1.1681E-02 | 3.8113E-03 |
| 2 | 4.95 | 107.4 | 1.1681E-02 | 3.8105E-03 |
| 7 | 4.83 | 747.6 | 1.1681E-02 | 3.8120E-03 |
| 8 | 4.85 | 807.4 | 1.1681E-02 | 3.8122E-03 |

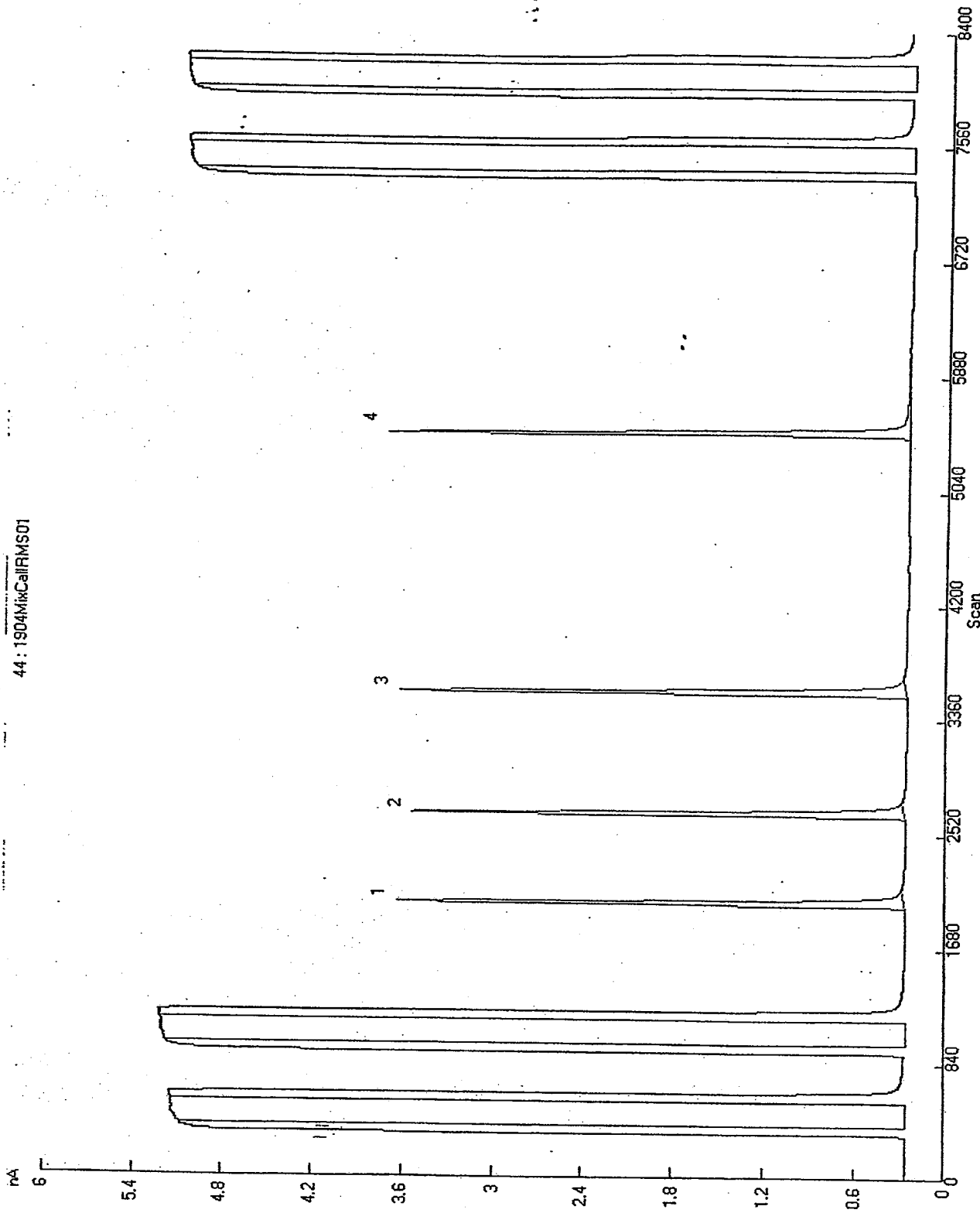
Mean: 1.1681E-02 3.8115E-03
 Std Dev of fit (%): 0.02 0.12

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|----------------------|
| 1 | 281.9 | 3.37 | 1.0705E-08 | 1.1711E-02 | 2.52 | -32.73 | 3.6997E-03 | -29.23 | -48.68 | -19.32 |
| 2 | 267.5 | 3.28 | 1.0762E-08 | 1.1761E-02 | 6.87 | -28.24 | 3.6986E-03 | -29.56 | -49.01 | -19.66 |
| 3 | 358.9 | 3.37 | 1.1136E-08 | 1.1717E-02 | 3.05 | -32.16 | 3.6975E-03 | -29.89 | -49.33 | -19.89 |
| 4 | 547.3 | 3.47 | 1.1278E-08 | 1.1725E-02 | 3.82 | -31.37 | 3.6971E-03 | -30.07 | -49.50 | -20.17 |

77

44: 1904MixCallRMS01



78

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|---------------------------------------------------|-------------------------------|
| File: 1904MixCalIRMS02.raw | Acquisition Date: 19/07 10:22 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spl | Injection Volume: 10 |
| Line: 5 | Bottle: 1 |
| MS file: M-AN38B | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: M-AN38b | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: test de performance Mix Cal IRMS 005 | |

| Reference standard | | | | | Corrections | |
|-----------------------------------|--------|----------|--------|------|------------------------------|--|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None | |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | | |
| Deconvolution: Crag | | | | | | |
| Elemental delta | | | | | | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | PDB | | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | | |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 2 | 4.86 | 47.5 | 1.1681E-02 | 3.8110E-03 |
| 7 | 4.87 | 107.4 | 1.1681E-02 | 3.8107E-03 |
| 7 | 4.92 | 747.7 | 1.1681E-02 | 3.8114E-03 |
| 8 | 4.93 | 807.5 | 1.1681E-02 | 3.8118E-03 |

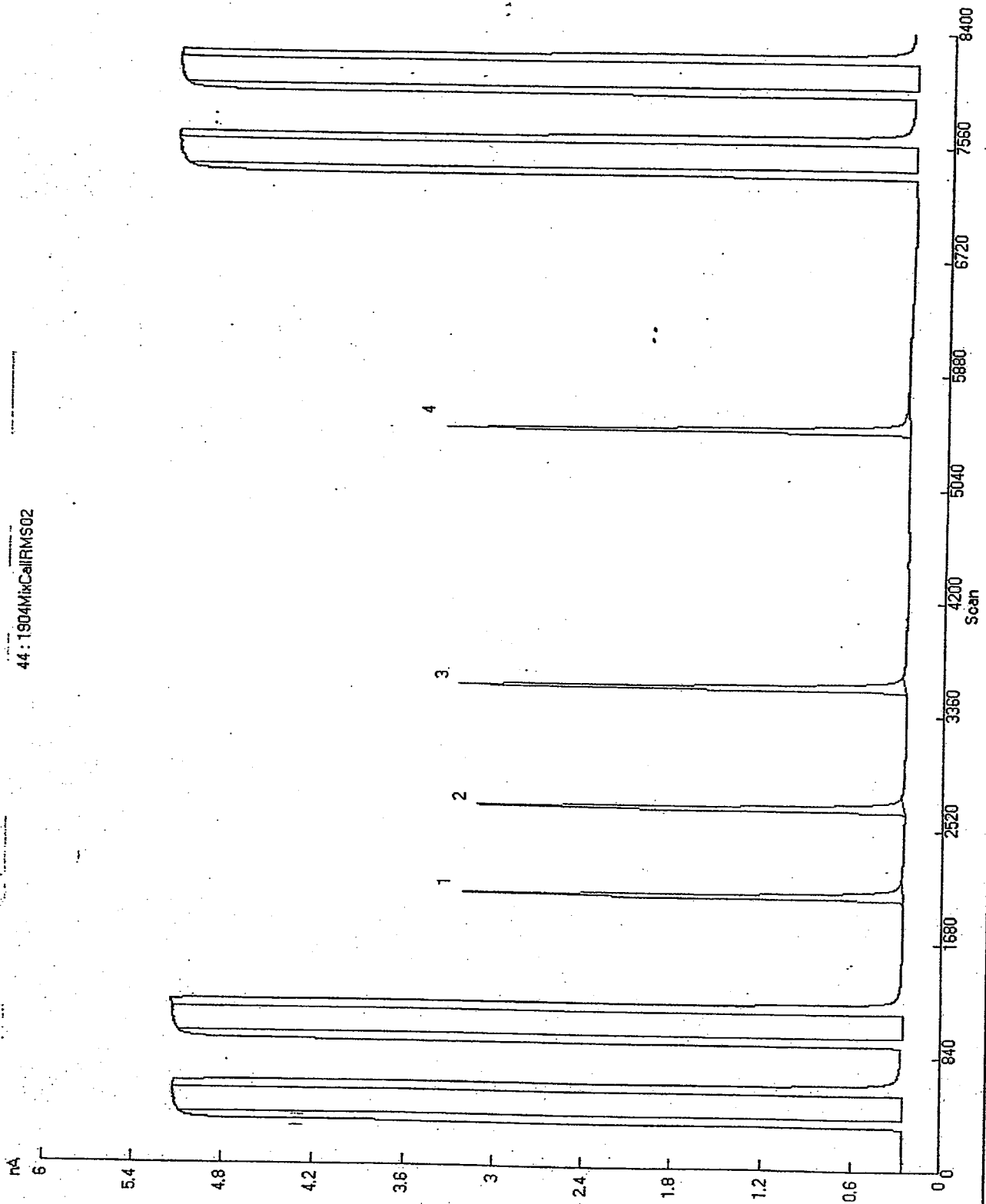
Mean: 1.1681E-02 3.8112E-03
 Std Dev of fit (%): 0.00 0.07

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|----------------------|
| 1 | 202.5 | 2.95 | 9.5097E-09 | 1.1712E-02 | 2.63 | -32.64 | 3.7012E-03 | -28.81 | -48.26 | -18.89 |
| 2 | 267.7 | 2.86 | 9.4444E-09 | 1.1761E-02 | 6.88 | -28.24 | 3.7000E-03 | -29.14 | -48.60 | -19.24 |
| 3 | 358.9 | 3.00 | 9.8315E-09 | 1.1719E-02 | 3.22 | -32.00 | 3.6979E-03 | -29.72 | -49.16 | -19.82 |
| 4 | 547.2 | 3.12 | 1.0113E-08 | 1.1730E-02 | 4.17 | -30.99 | 3.6954E-03 | -30.43 | -49.86 | -20.54 |

79

44 : 1904MixCallIRMS02



80

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|---------------------------------------------------|---------------------------------|
| File: 1904MixCalIRMS03.raw | Acquisition Date: 19/4/07 10:38 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spj | Injection Volume: 10 |
| Line: 6 | Bottle: 1 |
| MS file: M-AN38B | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: M-AN38b | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: test de performance Mix-Cal IRMS 005 | |

| Reference standard | | | | | Corrections | |
|-----------------------------------|--------|-----------------|--------|------|------------------------------|--|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None | |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | | |
| Elemental delta | | Molecular delta | | | | |
| Label: | Value: | Label: | Value: | wrt: | | |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | PDB | | |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | PDB | | |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 4.95 | 47.6 | 1.1681E-02 | 3.8108E-03 |
| 2 | 4.94 | 107.5 | 1.1681E-02 | 3.8103E-03 |
| 7 | 5.15 | 747.8 | 1.1682E-02 | 3.8111E-03 |
| 8 | 5.18 | 807.6 | 1.1681E-02 | 3.8112E-03 |

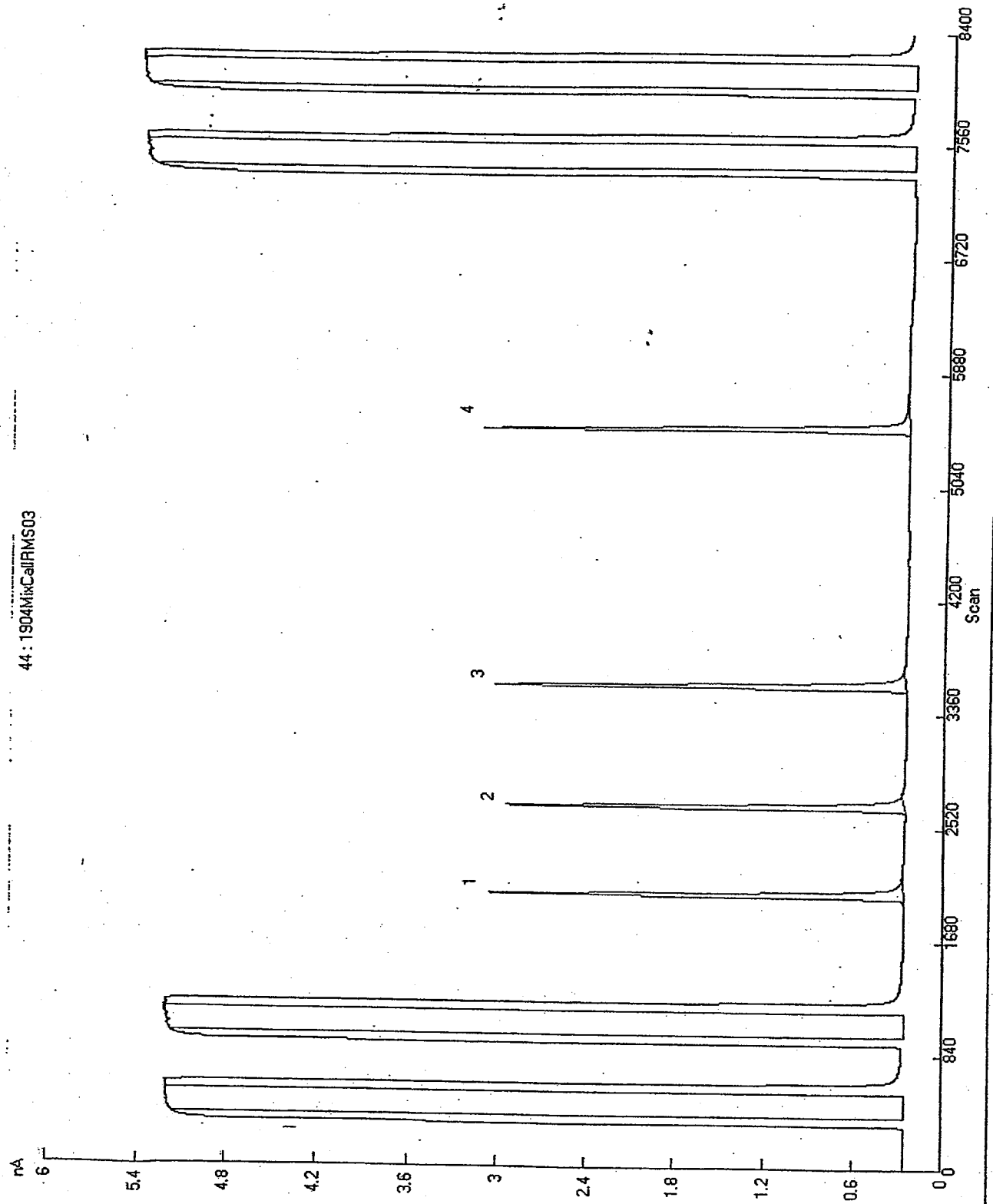
Mean: 1.1681E-02 3.8109E-03
 Std Dev of fit (%): 0.02 0.07

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta 18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------------------|
| 1 | 202.5 | 2.80 | 9.0904E-09 | 1.1712E-02 | 2.60 | -32.66 | 3.7004E-03 | -28.94 | -48.39 | -19.03 |
| 2 | 267.7 | 2.69 | 8.9101E-09 | 1.1763E-02 | 6.97 | -28.15 | 3.6996E-03 | -29.15 | -48.61 | -19.25 |
| 3 | 357.0 | 2.78 | 9.1942E-09 | 1.1718E-02 | 3.12 | -32.11 | 3.6989E-03 | -29.36 | -48.81 | -19.45 |
| 4 | 547.3 | 2.87 | 9.3457E-09 | 1.1729E-02 | 4.07 | -31.12 | 3.6972E-03 | -29.85 | -49.29 | -19.95 |

81

44: 1904MixCalIFMS03



82

Stable Isotope CF Analysis Results

| | |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|
| File: 1904MixCalAcetate01.raw | Acquisition Date: 19/4/07 11:10 |
| Project: controle2007.PRO | Weight: 0.00 |
| Sample list: 1904.spl | Injection Volume: 10 |
| Line: 7 | Bottle: 2 |
| MS file: M-AN41 | Type: |
| Inlet: GC-combustion | Standard: |
| Inlet file: M-AN41 | Slot Number: JB 251 |
| Sample ID: | Run Index: |
| Description: Calibration Mix Cal Acetate 001C | |

| Reference standard | | | | | Corrections |
|-----------------------------------|--------|-----------------|--------|--------|------------------------------|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | |
| Deconvolution: -Craig | | | | | |
| Elemental delta | | | | | |
| Label: | Value: | Molecular delta | Label: | Value: | wrt: |
| Ratio 1: 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | | PDB |
| Ratio 2: 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | | PDB |

| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 5.18 | 127.9 | 1.1683E-02 | 3.8104E-03 |
| 2 | 5.19 | 187.7 | 1.1682E-02 | 3.8103E-03 |
| 3 | 5.21 | 247.7 | 1.1683E-02 | 3.8098E-03 |
| 8 | 5.11 | 2427.8 | 1.1682E-02 | 3.8107E-03 |
| 9 | 5.12 | 2487.7 | 1.1682E-02 | 3.8114E-03 |
| 10 | 5.20 | 2547.7 | 1.1682E-02 | 3.8119E-03 |

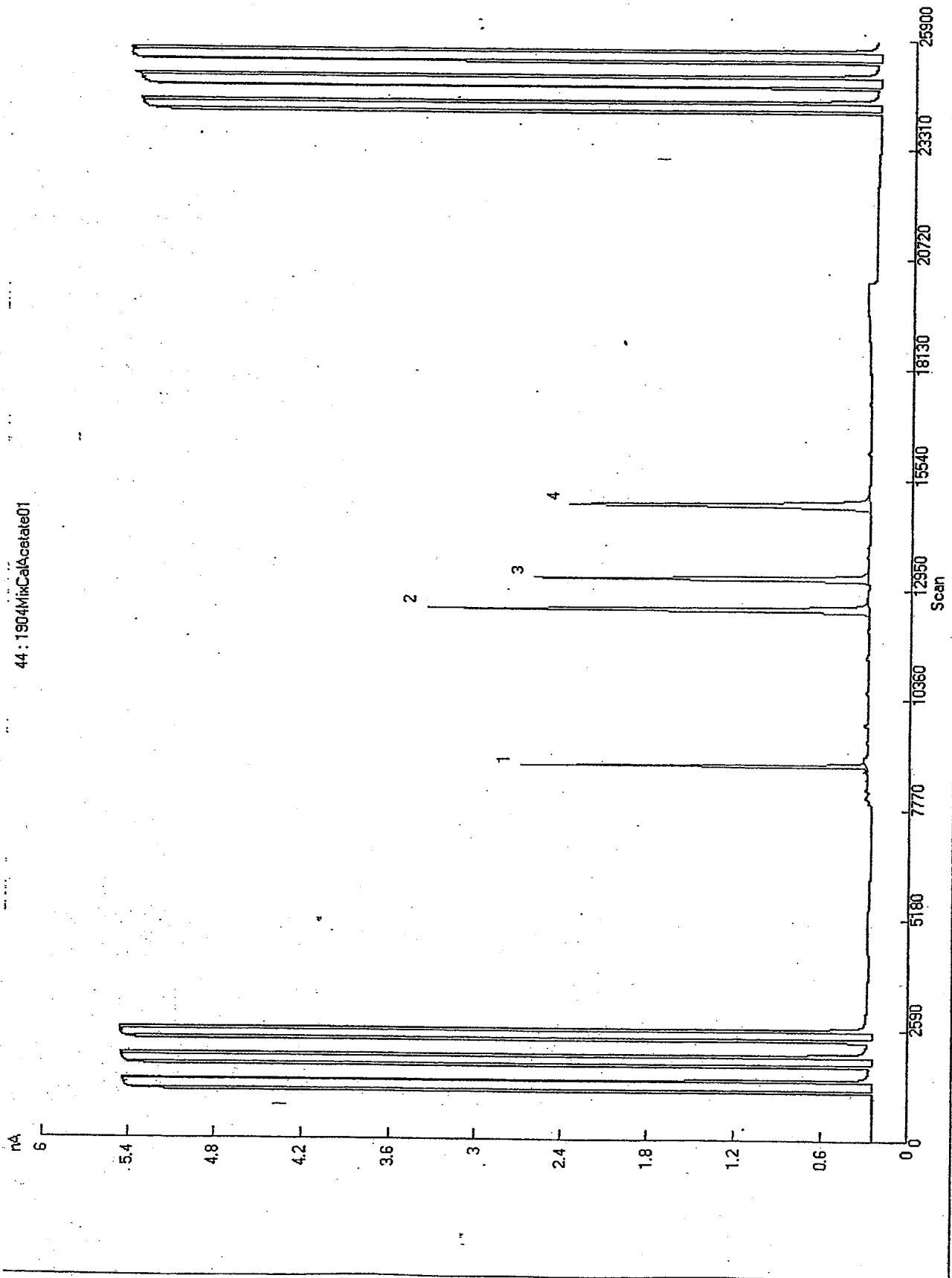
Mean: 1.1683E-02 3.8108E-03
 Std Dev of fit (%): 0.02 0.12

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|----------------------|
| 1 | 881.3 | 2.39 | 1.1161E-08 | 1.1737E-02 | 4.65 | -30.55 | 3.7010E-03 | -28.74 | -48.21 | -18.84 |
| 2 | 1250.0 | 3.06 | 2.3456E-08 | 1.1856E-02 | 14.88 | -20.00 | 3.6994E-03 | -29.20 | -48.68 | -19.32 |
| 3 | 1322.7 | 2.32 | 1.7592E-08 | 1.1701E-02 | 1.54 | -33.75 | 3.7000E-03 | -29.07 | -48.52 | -19.16 |
| 4 | 1496.2 | 2.08 | 2.0503E-08 | 1.1897E-02 | 18.36 | -16.39 | 3.7003E-03 | -29.00 | -48.49 | -19.13 |

83

44 : 1904MixCalAcetate01



84

Stable Isotope CF Analysis Results

File: 1904MixCalAcetate02.raw
 Project: controle2007.PRO
 Sample list: 1904.spl
 Line: 21
 MS file: M-AN41
 Inlet: GC-combustion
 Inlet file: M-AN41
 Sample ID:
 Description: Calibration Mix Cal Acetate 001C

Acquisition Date: 19/4/07 23:17
 Weight: 0.00
 Injection Volume: 10
 Bottle: 2
 Type:
 Standard:
 Slot Number: JB 251
 Run Index:

| Reference standard | | | | | Corrections | |
|-----------------------------------|--------|--------|-----------------|--------|------------------------------|------|
| Species: CO2 by CF (uncalibrated) | | | | | Equilibrium correction: None | |
| Gas: CO2 Uncalibrated CO2 | | | | | | |
| Ratio type: Elemental | | | | | | |
| Deconvolution: Craig | | | | | | |
| Elemental delta | | | | | | |
| | Label: | Value: | Molecular delta | Label: | Value: | wrt: |
| Ratio 1: | 13C | -36.3 | delta 45 | -34.63 | | PDB |
| Ratio 2: | 18O | -20 | delta 46 | -20.06 | | PDB |

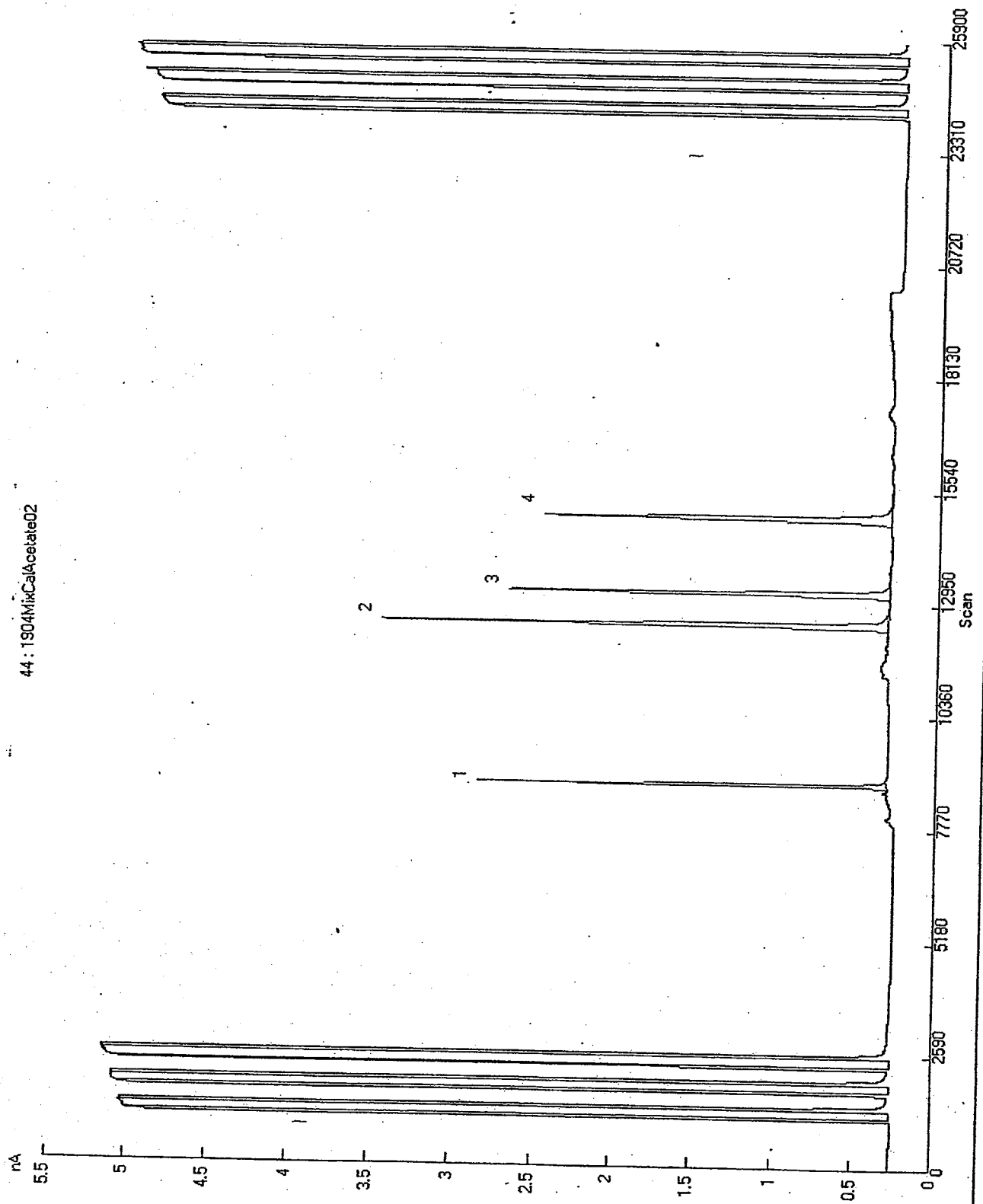
| Peak No | Major Height (nA) | RT (Sec) | Ratio 45/44 | Ratio 46/44 |
|---------|-------------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 4.74 | 127.4 | 1.1679E-02 | 3.8125E-03 |
| 2 | 4.82 | 187.3 | 1.1679E-02 | 3.8111E-03 |
| 3 | 4.86 | 247.3 | 1.1680E-02 | 3.8098E-03 |
| 8 | 4.60 | 2427.4 | 1.1680E-02 | 3.8110E-03 |
| 9 | 4.65 | 2487.3 | 1.1680E-02 | 3.8120E-03 |
| 10 | 4.75 | 2547.3 | 1.1679E-02 | 3.8122E-03 |

Mean: 1.1679E-02 3.8114E-03
 Std Dev of fit (%): 0.04 0.29

Sample Data

| Peak No | RT (Sec) | Major Height (nA) | Major Area | Ratio 45/44 | Raw Delta | delta 13C | Ratio 46/44 | Raw Delta | delta 18O | delta18O w.r.t. SMOW |
|---------|----------|-------------------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|----------------------|
| 1 | 880.5 | 2.55 | 1.1913E-08 | 1.1730E-02 | 4.36 | -30.85 | 3.7009E-03 | -28.97 | -48.43 | -19.07 |
| 2 | 1249.0 | 3.14 | 2.4242E-08 | 1.1856E-02 | 15.16 | -19.70 | 3.7002E-03 | -29.17 | -48.65 | -19.29 |
| 3 | 1321.8 | 2.37 | 1.8310E-08 | 1.1699E-02 | 1.71 | -33.67 | 3.7003E-03 | -29.15 | -48.60 | -19.24 |
| 4 | 1495.1 | 2.16 | 2.0663E-08 | 1.1895E-02 | -18.43 | -16.34 | 3.7002E-03 | -29.20 | -48.69 | -19.33 |

44: 1904MikCalAcetate02



86

| | | |
|----------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : E-FCR-06 |
| | | Version : F |
| | | Date : 20/09/2006 |
| | | Page : 1/2 |
| FICHE D'ANALYSE / RESULTATS GC/C/IRMS | | |

| | | | |
|---------------|----------|-----------------|----------------------|
| Echantillon : | A 825426 | Instrument : | GC/C/IRMS Isoprime 2 |
| Répertoire : | 1904 | CO et paraphe : | 2604 |

Valeur isotopique du réactif de dérivation: -52,69

COPIE CERTIFIÉE
CONFORME DES DONNÉES
ET FORMULAIRES ORIGINAUX

Fraction F1 (métabolites de la cortisone et du cortisol)

| | Blanc urinaire | | Echantillon | |
|---------------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|
| | SI | 11 Kétoétio | SI | 11 Kétoétio |
| Nom du fichier | 1904Blu1F1 | 1904Blu1F1 | 1904426F1 | 1904426F1 |
| tr (s) | 881 | 1502 | 881 | 1501 |
| trr | - | 1,704 | - | 1,704 |
| Intensité (nA) | 2,6 | 3,8 | 2,7 | 3,8 |
| $\delta^{13}C$ ‰ mesurée | -30,73 | -24,76 | -30,75 | -22,56 |
| $\delta^{13}C$ ‰ corrigée | - | -21,82 | - | -19,39 |

Fraction F2 (Kétos)

| | Blanc urinaire | | | Echantillon | | |
|---------------------------|----------------|------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| | SI | Etio | Andro | SI | Etio | Andro |
| Nom du fichier | 1904Blu1F2 | 1904Blu1F2 | 1904Blu1F2 | 1904426F2 | 1904426F2 | 1904426F2 |
| tr (s) | 881 | 1251 | 1278 | 881 | 1250 | 1278 |
| trr | - | 1,420 | 1,451 | - | 1,420 | 1,452 |
| Intensité (nA) | 2,7 | 3,7 | 4,3 | 2,4 | 3,3 | 4,7 |
| $\delta^{13}C$ ‰ mesurée | -30,58 | -25,55 | -24,75 | -30,51 | -23,23 | -22,27 |
| $\delta^{13}C$ ‰ corrigée | - | -22,69 | -21,81 | - | -20,13 | -19,07 |

Fraction F3 (Diols)

| | Blanc urinaire | | | |
|---------------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | SI | 5 β Adiol | 5 α Adiol | 5 β Pdiol |
| Nom du fichier | 1904Blu1F3 | 1904Blu1F3 | 1904Blu1F3 | 1904Blu1F3 |
| tr (s) | 882 | 1332 | 1362 | 1680 |
| trr | - | 1,510 | 1,544 | 1,904 |
| Intensité (nA) | 5,0 | 7,1 | 2,2 | 4,2 |
| $\delta^{13}C$ ‰ mesurée | -30,62 | -27,53 | -28,11 | -26,75 |
| $\delta^{13}C$ ‰ corrigée | - | -22,23 | -22,94 | -21,81 |

| | Echantillon | | | |
|---------------------------|-------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | SI | 5 β Adiol | 5 α Adiol | 5 β Pdiol |
| Nom du fichier | 1904426F3 | 1904426F3 | 1904426F3 | 1904426F3 |
| tr (s) | 882 | 1327 | 1361 | 1681 |
| trr | - | 1,504 | 1,542 | 1,906 |
| Intensité (nA) | 6,0 | 4,3 | 2,3 | 4,7 |
| $\delta^{13}C$ ‰ mesurée | -30,69 | -25,78 | -25,69 | -24,59 |
| $\delta^{13}C$ ‰ corrigée | - | -20,11 | -20,01 | -19,24 |

87

| | | |
|----------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| LNDD | ENREGISTREMENT | Codification : E-FCR-06 |
| | | Version : F |
| | | Date : 20/09/2006 |
| | | Page : 2/2 |
| FICHE D'ANALYSE / RESULTATS GC/C/IRMS | | |

| | valeur de référence d'une population témoin | | Echantillon dans les normes | |
|------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----|
| | $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ haute | $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ basse | oui | non |
| 11 Kétoétio | -17,58 | -26,27 | α | |
| Etio | -19,56 | -26,10 | α | |
| Andro | -18,43 | -25,02 | α | |
| 5 β Adiol | -18,55 | -26,97 | α | |
| 5 α Adiol | -18,59 | -27,40 | α | |
| 5 β Pdiol | -18,25 | -25,55 | α | |

| | Blu | Echantillon | | |
|------------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| | $\Delta \text{‰}$ | $\Delta \text{‰} + 0,8 \text{‰}$ | $\Delta \text{‰}$ | $\Delta \text{‰} - 0,8 \text{‰}$ |
| Etio - 11 Kétoétio | -0,87 | -0,06 | -0,74 | -1,54 |
| Andro - 11 Kétoétio | 0,01 | 1,12 | 0,32 | -0,48 |
| 5 β Adiol - 5 β Pdiol | -0,42 | -0,08 | -0,88 | -1,68 |
| 5 α Adiol - 5 β Pdiol | -1,13 | 0,03 | -0,77 | -1,57 |

Seuil de positivité de l'AMA: $\delta^{13}\text{C} \text{‰}(\text{métabolite}) - \delta^{13}\text{C} \text{‰}(\text{composé endogène de référence}) > 3 \text{‰}$
 $\delta^{13}\text{C}$ du composé $< -28 \text{‰}$


Variation maximale admissible liée à la méthode: $\pm 0,8 \text{‰}$

COPIE CERTIFIÉE
 CONFORME DES DONNÉES
 ET FORMULAIRES ORIGINAUX

Conclusion

L'analyse de l'échantillon par spectrométrie de masse de rapport isotopique (EC31) n'indique pas une prise de Testostérone ou de l'un de ses précurseurs sur la base de l'absence d'appauvrissement isotopique significatif des métabolites cétoniques et diols de la Testostérone.

Partie à remplir par le responsable

Date et Paraphe du responsable: 20/04/07 

Observations:

Ecart(s) n° :

Cet enregistrement est à mettre dans le dossier de confirmation

88



afid

agence française de lutte contre le dopage
Département des Analyses



ACCREDITATION COFRAC
N°1-1791
PORTÉE
DISPONIBLE SUR
WWW.COFRAC.FR

Châtenay-Malabry, le 23 avril 2007

30209

RAPPORT D'ANALYSE N° 5

Demande d'analyse de l'USADA du 13/04/2007

Sport : **USADA**
Épreuve et lieu : **Réanalyse**
Date : **16/04/2007**

COPIE CERTIFIÉE
CONFORME DES DONNÉES
ET FORMULAIRES ORIGINAUX

Réception de(s) l'échantillon(s) d'urine :

Date : **16/04/2007**
Type de matériel : **Berlinger**
Nombre d'échantillon(s) : **6 (sur 10 échantillons reçus)**
Nombre de rapport(s) d'analyse : **5**
Référence de(s) l'échantillon(s) : **825423 - 825425 - 825426 - 825427 - 993856 - 993865**

Résultats (Cf référentiels en vigueur : AMA 2007)

Date de début des analyses : **16/04/2007**

Méthodes d'analyses utilisées : Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de rapport isotopique.

Conclusions :

L'analyse par spectrométrie de masse de rapport isotopique n'indique pas une prise de Testostérone ou de l'un de ses précurseurs sur la base de l'absence d'appauvrissement isotopique significatif des métabolites cétoniques et diols de la Testostérone

NB : Echantillon n° 993865 : la valeur isotopique du 5 α -androstane-3 α -diol n'a pas pu être déterminée en raison de sa faible concentration dans l'échantillon.

J. de CEAUBERT
Directeur

Destinataire :

- USADA - T. Tygart (1330 quail lake loop - suite 260 Colorado Springs - CO 80906 - USA)

Copie :

- Union Cycliste Internationale - A. GRIPPER (CH 1860 AIGLE - SUISSE)

Le laboratoire n'est pas responsable du prélèvement des échantillons. La reproduction de ce rapport d'analyse n'est autorisée que sous sa forme intégrale. Il est confidentiel et comporte 1 page(s).

1/1

89